

UNIVERSITE PAUL SABATIER

TOULOUSE

FACULTE DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

Année 1975-1976

N° 80

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES EAUX THERMO-MINERALES D'AX-LES-THERMES

THESE

Pour le

DOCTORAT D'ETAT EN PHARMACIE

présentée et soutenue en Novembre 1975

par

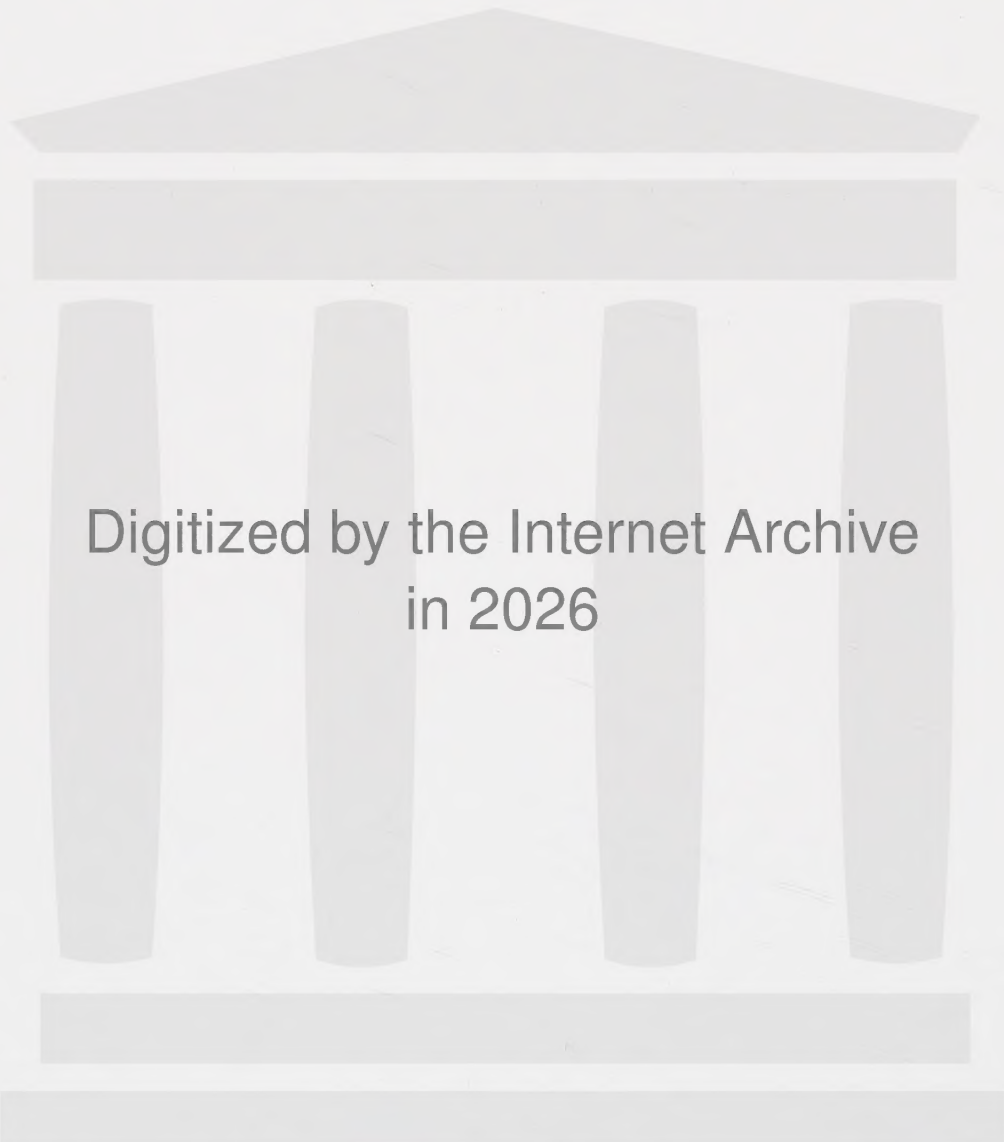
Jean-Pierre AURIAC

MM. P. BOURBON
G. BROUSSY
J. OUSTRIN
F. RIOUFOL
F. CAUJOLLE

Président

Assesseurs

Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546616_0010

UNIVERSITE PAUL SABATIER

TOULOUSE

FACULTE DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

Année 1975-1976

N° 80

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES EAUX THERMO-MINERALES D'AX-LES-THERMES

THESE

Pour le

DOCTORAT D'ETAT EN PHARMACIE

présentée et soutenue en Novembre 1975

par

Jean-Pierre AURIAC

MM. P. BOURBON

G. BROUSSY

J. OUSTRIN

F. RIOUFOL

F. CAUJOLLE

Président

Assesseurs

Invité

UNIVERSITY OF LEIDEN

1900-1901

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES EAUX

THESE
THERMO-MINERALES D'AX-LES-THERMES

THESE



DOCTORAT D'ÉTAT EN PHARMACIE
présentée et soutenue en 1901

Jean-Pierre AURIAC

Président : M. P. BOUVERON
Rapporteur : C. BOUVERON
Jury : J. HUYSEN
P. BOUVERON
F. CAMPELLE

FACULTE DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

TABLEAU DU PERSONNEL

Président de l'Université
1er Vice-Président
Directeur de l'U.E.R.
Doyens honoraires
Professeurs honoraires

M. LARENG
M. MATHIS
M. BROUSSY G.
MM. LAZORTHES, BRUSTIER
Mme DULUCQ, MM. DELAS,
VINCENT, CAUJOLLE

PROFESSEURS

Botanique
Chimie Analytique
Chimie Pharmaceutique
Microbiologie
Matière Médicale
Physiologie, Hématologie
Toxicologie, Hygiène Industrielle, Hydrologie

Mme LASCOMBES
M. PITET
M. BLANC
M. BREUILLAUD
M. STANISLAS
M. ROUX
M. BOURBON

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

Pharmacie Chimique
Pharmacodynamie
Zoologie, Parasitologie Pharmaceutique
Physique
Toxicologie, Hygiène Industrielle, Hydrologie

M. COUTURIER
Mme CAUJOLLE
M. GAYREL
M. COMMANAY
M. BROUSSY G.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Chimie Biologique
Microbiologie Industrielle, Virologie
Pharmacie Galénique
Physiologie

M. SOULA
M. MICHEL
M. ROUFFIAC
M. DUMAS

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Chimie Analytique
Chimie Organique
Législation Pharmaceutique, Déontologie
Parasitologie
Pharmacie Chimique
Pharmacodynamie
Physique
Toxicologie

M. PUIG
M. ROSSI
M. RIOUFOL
M. ECALLE
M. ADAM
M. CROS
M. OUSTRIN
M. MALBOSC

Secrétaire Général de l'Université : M. PRINEAU J.P.

L'Université déclare n'être pas responsable des opinions émises par les candidats.

A la mémoire de mon père,

A ma grand-mère,

A ma mère,

A ma femme,

A Pascale, Sandrine, Cyril,

A tous les miens,

A mes amis,

A la mémoire de Monsieur R. VIGNES, Maître assistant qui
m'initia aux analyses des eaux,

A tous mes camarades du service de Toxicologie, Hygiène
industrielle, Hydrologie de la Faculté de Pharmacie et de
l'U. 57 I.N.S.E.R.M. de VIGOULET AUZIL.

A notre maître et président de thèse,

Monsieur le Professeur P. BOURBON,
Professeur de Toxicologie, Hygiène industrielle et Hydrologie,
Directeur de l'U. 57 I.N.S.E.R.M.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre profonde
reconnaissance pour nous avoir accueilli dans son laboratoire,
pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a toujours manifesté
ainsi que pour les conseils qu'il nous a prodigués et parti-
culièrement dans l'élaboration de ce travail.

A notre jury de thèse.

Monsieur le Professeur G. BROUSSY,
Professeur de Toxicologie,
Doyen de la Faculté de Pharmacie.

Il a bien voulu siéger à notre jury de thèse, nous en sommes très honorés. Il nous est particulièrement agréable de lui exprimer ici notre reconnaissance pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a toujours témoigné.

Monsieur le Professeur J. OUSTRIN,
Maître de conférences agrégé de Physique.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance et nos vifs remerciements pour avoir accepté de participer à la soutenance de notre thèse.

Monsieur le Professeur F. RIOUFOL,
Maître de conférences agrégé de législation pharmaceutique et
de déontologie.

Nous sommes heureux de lui faire juger notre modeste travail.
Sa participation à notre jury est le témoignage de l'intérêt
amical qu'il nous a toujours manifesté.

Monsieur le Professeur F. CAUJOLLE,
Professeur honoraire de pharmacie chimique,
Directeur honoraire du centre de Toxicités de TOULOUSE.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre respectueuse
gratitude d'avoir bien voulu accepter de siéger au jury de
thèse de l'un de ses anciens moniteurs.

I N T R O D U C T I O N

Dans une époque très reculée, bien avant l'époque romaine, les hommes avaient reconnu que certaines sources étaient douées de propriétés particulières, et vraisemblablement cherché à utiliser les ressources mises à leur disposition par la nature. Frappés par les différences de propriétés physiques, de température, de goût..., ils avaient songé à l'emploi des eaux pour guérir leurs maux, sans se demander à quels principes elles devaient leurs vertus curatives. Les ossements, les débris de toutes espèces retrouvés auprès des sources témoignent d'un usage des eaux remontant à l'époque préhistorique.

Il existe d'ailleurs de nos jours des sources non encore étudiées, que personne n'exploite, et cependant les "gens du pays" s'en servent empiriquement pour se soigner.

Peu à peu, par observations répétées, l'homme comprit que chaque source avait sa vertu spéciale et produisait des effets différents. "L'empirisme raisonné est encore le meilleur guide" écrivait LAFONT - GOUZI (en 1840).

Ce n'est qu'à une époque très rapprochée de la notre qu'il fut possible de distinguer entre elles des sources de constitutions différentes, propres à des effets thérapeutiques divers.

Il nous a paru intéressant de déterminer la composition physico chimique des principales sources à usage thérapeutique de la station d'AX les THERMES, l'une des plus renommée des PYRENEES, et de compléter les études analytiques (les plus récentes datant de plusieurs dizaines d'années) de certaines de ces sources, par des déterminations plus fines, en utilisant des méthodes nouvelles pouvant permettre un contrôle rapide de la qualité des eaux. Toutes nos déterminations ont été effectuées sur des échantillons prélevés soit au griffon, soit en un point le plus proche possible lorsque celui-ci était inaccessible. Les analyses in situ (pH, rH_2 , principes instables.....) ayant été effectuées à la même période, nous avons donc un instantané permettant une intéressante comparaison des différentes minéralisations d'eaux thermales présentant, ainsi que l'a précisé F.CAUJOLLE, peu de variations au point de vue indice iodométrique et indice d'alcalinité au cours des ans.

Nous avons aussi suivi l'évolution physico chimique des eaux exposées ou non au contact de l'air atmosphérique, et essayé de déterminer la constitution des gleïnes trouvées en abondance dans le bassin de la source LONGCHAMP, ces substances servant de support en vue de l'élaboration de produits cosmétologiques.

I - G E O G R A P H I E

G E O L O G I E

La station d'AX les THERMES se localise dans les PYRENEES Ariègeoises, à une altitude moyenne de 720 mètres, en un point où l'ARIEGE, important affluent de la GARONNE, est grossi de l'ORIEGE, de la LAUZE et du SORGEAT. L'axe du bassin drainé par ces rivières est orienté vers le N N W.

Nous allons donner un rappel sommaire de la géologie de la région en nous inspirant des travaux les plus récents.

Les PYRENEES se présentent comme un grand faisceau de plis dirigés W N W - E S E constitués en au moins deux temps.

1 - Premier cycle orogénique (cycle hercynien)

Au cours de ce cycle, toutes les formations géologiques antérieures à la dernière période de l'ère primaire (permien) ont été plissées et les reliefs formés assez rapidement nivelés par l'érosion. A la première période de l'ère secondaire (trias) la sédimentation marine reprend.

2 - Deuxième cycle orogénique (ou pyrénéen à proprement parler)

Il a pour résultat, à la fin de l'ère secondaire et au début du tertiaire, la surrection de l'actuelle chaîne accompagnée par l'émersion et le plissement des dépôts accumulés depuis le trias, mais aussi du "matériel" primaire plissé durant la phase hercynienne. (Le matériel antepremien ayant été plissé deux fois, il est difficile lors de l'étude des ac-

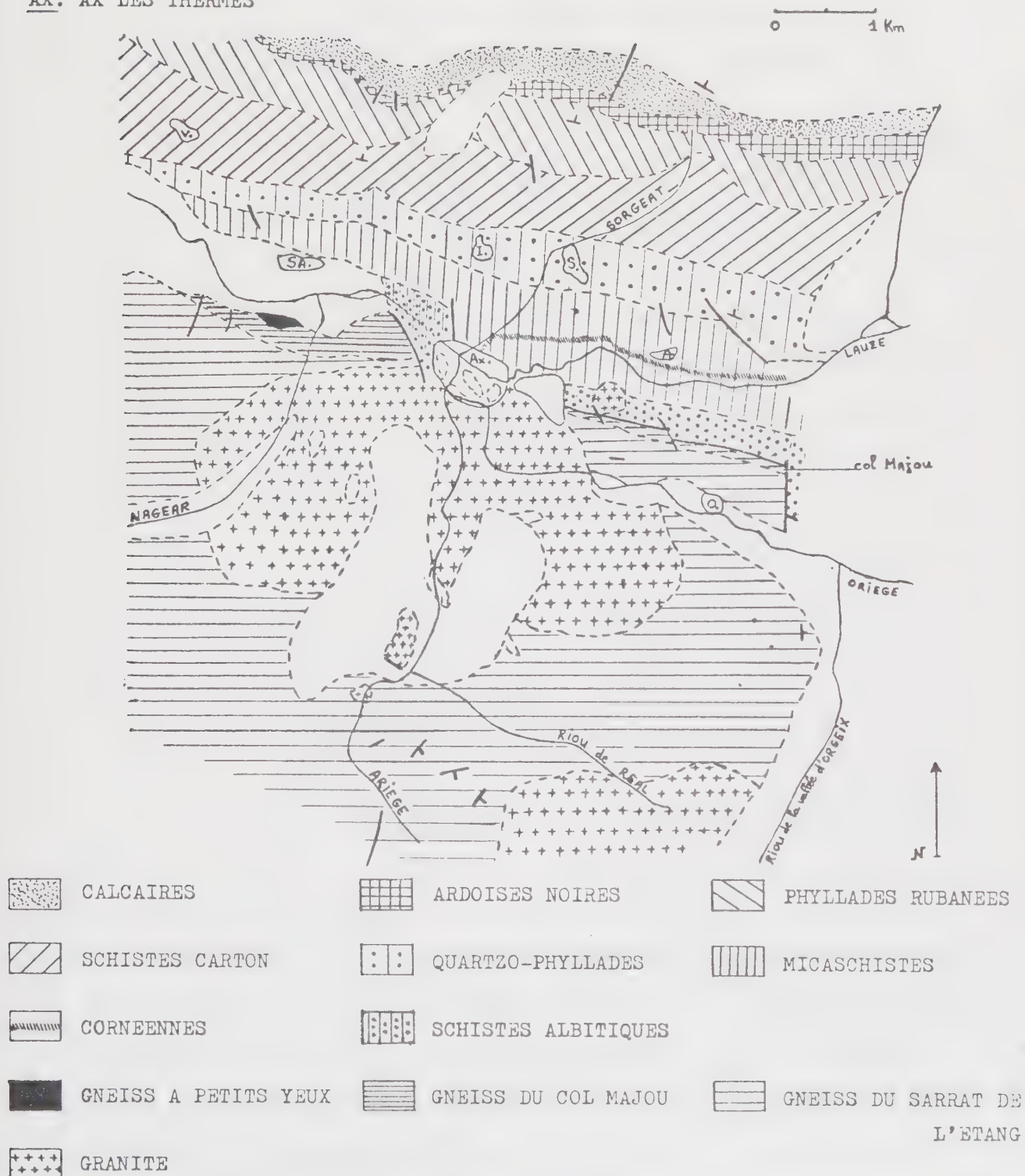
cidents de la zone primaire axiale ou des petits massifs primaires de faire la part respective des deux tectoniques). Cette surrection a entraîné la régression des bassins marins et l'arrêt presque définitif de la sédimentation sur le domaine montagneux.

3 - Une troisième phase de surrection à la fin du tertiaire, intense dans les ALPES, a été d'ampleur négligeable dans les PYRENEES qui ont subi toutefois, à cette époque, une importante surrection verticale.

Les PYRENEES, dont la tectonique est relativement récente, sont riches en aires d'émergences hydrothermales dont les caractères physico chimiques de l'eau débitée varient avec la nature des formations traversées. L'aire d'émergence d'AX-les-THERMES est située en bordure d'un massif granitique, au contact de formations primaires, dans le fond d'une vallée dont l'érosion glaciaire et torrentielle commencée après la dernière phase tectonique pyrénéenne se poursuit encore de nos jours.

Le massif granitique proprement dit d'AX a une superficie d'environ 6 Km². Le substratum de la localité et des captages est constitué en grande partie, sinon en totalité, par ce "granite d'AX". Les connaissances géologiques actuelles sur la structure de la région axéenne peuvent se lire sur la carte. (page 6)

Le massif d'AX, réduit à l'affleurement du gra-

I. IGNAUXS. SORGEATSA. SAVIGNACV. VAYCHISO. ORGEIXA. ASCOUAX. AX LES THERMES

CARTE GEOLOGIQUE DES ENVIRONS D'AX LES THERMES

nite normal est compris entre les cours de l'ORIEGE à l'EST et celui du NAGEAR à l'OUEST.

Ce massif est limité par des schistes au NORD et au NORD-EST et par des gneiss à l'OUEST et à l'EST.

Les gneiss de l'ASTON et dans la direction d'ORLU et du lac de NAGUILHES ont une composition minéralogique différente du granite normal (moins de silice libre et davantage de feldspaths calco-sodiques) et sont plus alcalins. Ces gneiss peuvent être assimilés, du fait de leur composition minéralogique, à un "granite monzonitique à deux micas" avec de sensibles variations de composition d'un côté à l'autre du petit massif d'AX. On sait de façon générale que les eaux thermales d'une région deviennent plus alcalines et siliceuses quand l'importance des roches acides (granites et gneiss) de la région considérée augmente et que ces roches renferment une plus forte proportion de feldspaths calco-sodiques.

Quelle est la direction de la fracture thermique à AX ?

Selon DESTOMBES, il y a plusieurs directions d'accidents N-S, NW-SE, S-E (voir schéma d'une vue stéréoscopique prise d'avion p. 8). Mais il est vraisemblable que c'est la fracturation méridienne NORD-SUD du rocher de la Vierge, la plus récente selon les auteurs, qui conditionne les venues thermales. Un large élément d'appréciation est d'ailleurs l'alignement en direction méridienne NORD-SUD des quatre établissements thermaux de la station.



SCHEMA D'UNE VUE PRISE D'AVION MONTRANT LES DIRECTIONS DES FRACTURES

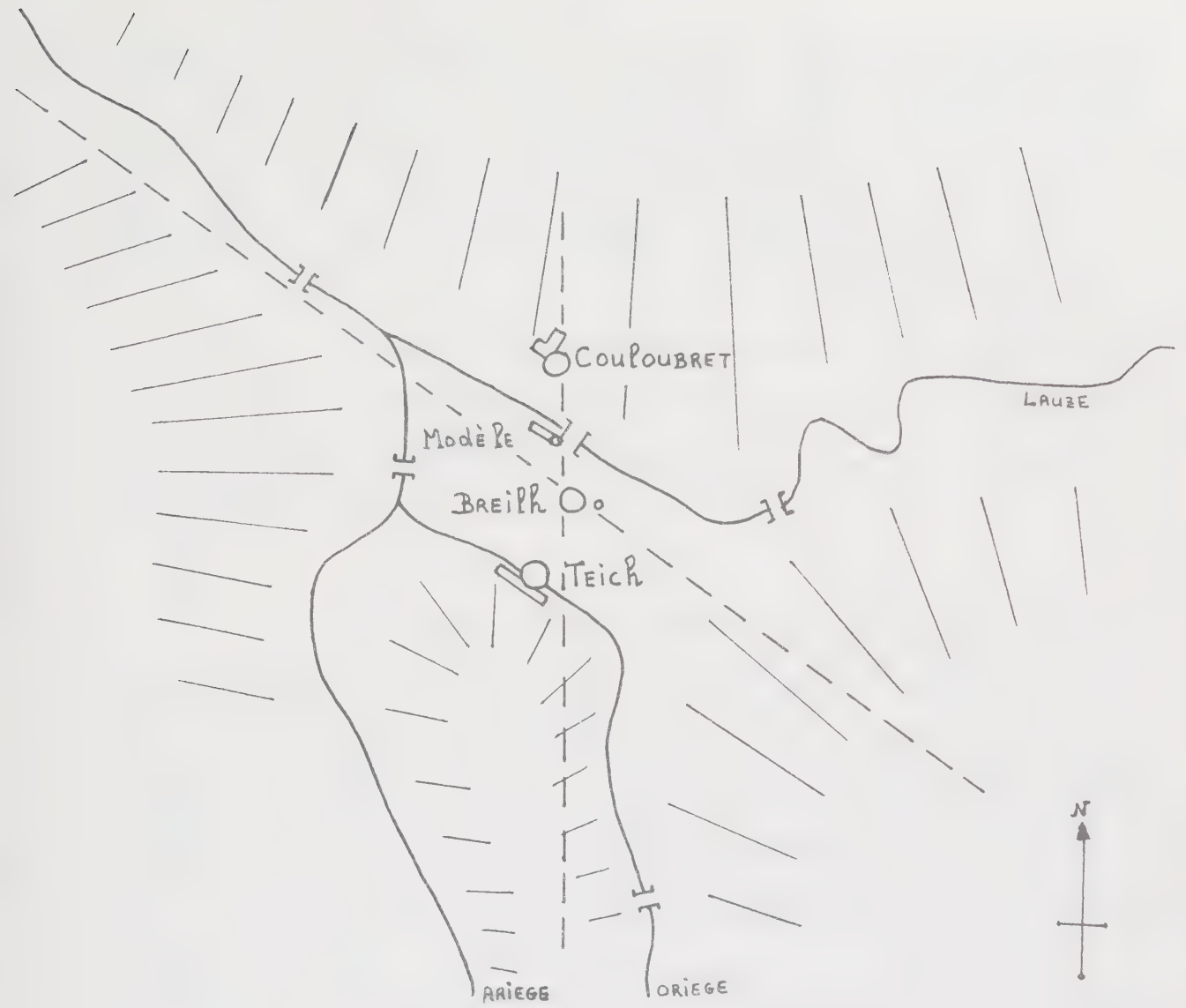
A AX, où le granite, les schistes et leur surface de contact sont masqués par une formation alluvionnaire appelée "terrain de tapp" (galets réunis par un ciment siliceux ou argilo-siliceux de consistance variable), la topographie ne permet pas de reconnaître une grande fracture oblique dans le granite comme à CAUTERETS.

L'aire hydrothermale d'AX, comme dans la majorité des stations de la zone primaire axiale, est à cheval sur un contact granite-schistes. Nos connaissances actuelles sur les modalités de résurgence des griffons (dues à GARRIGOU) ont été complétées lors du recaptage de VIGUERIE en 1955. Les figures de la page 10 aideront à la compréhension du texte :

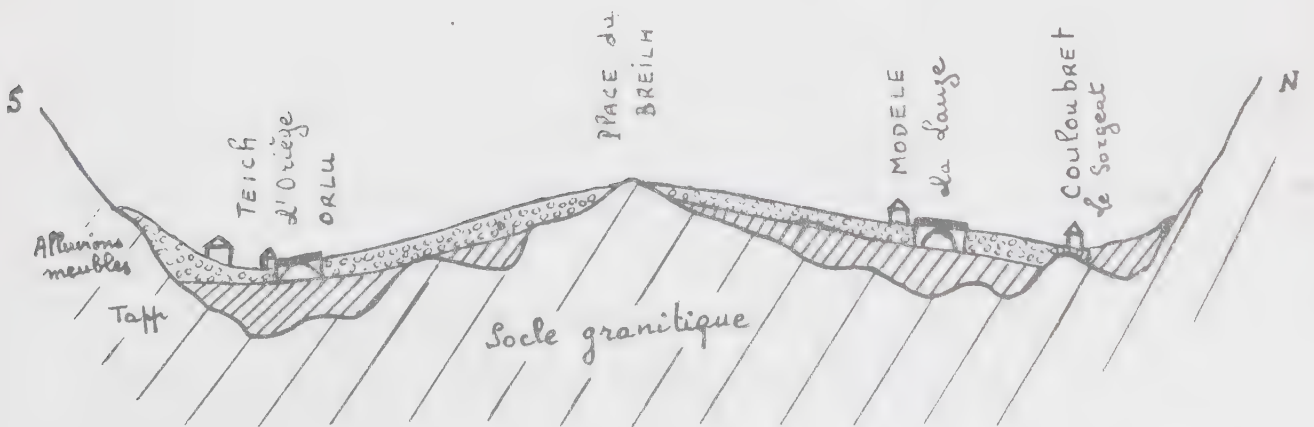
Les sources du COULOUBRET, sur la rive gauche du SORGEAT, au NORD D'AX, sont localisées sur le versant septentrional de la dépression d'AX. La plupart d'entre elles sont ascendantes. Le tapp manque dans ce groupe ; on ne trouve que des alluvions non consolidés.

Les sources CANONS-ROSSIGNOL de la place du BREILH viendraient directement du granite par plusieurs ouvertures non recouvertes par le tapp, au sommet d'un point culminant entre l'ORIEGE et la LAUZE ; l'absence de tapp expliquerait une décongestion locale des sources, malgré leur situation en un point haut.

Au cours du recaptage des sources du MODELE (sur la rive gauche de la LAUZE), il a été démontré leur re-



LA FAILLE THERMALE D'AX LES THERMES



lation avec les sources de la place du BREILH. Les sources de cet établissement sont captées dans le tapp. La GRANDE SULFUREUSE qui a le plus fort débit du groupe aurait aussi une alimentation principale à travers le tapp.

Les sources du BREILH (SICRE), moribondes en grande partie actuellement, seraient des résurgences aval du groupe ROSSIGNOL-CANONS. Elles sont à 100 mètres au SUD-EST de la place du BREILH.

Les sources du TEICH sont au SUD des précédentes, symétriquement (VIGUERIE-ORLU) par rapport à l'ORIEGE. Elles ont été captées directement dans le tapp. (l'actuel puits de captage de VIGUERIE arrive au contact du granite). Leur origine viendrait de fissures plus ou moins directes du tapp s'alimentant au granite sous jacent. Elles sont à 150 mètres au SUD du groupe ROSSIGNOL, 10 mètres plus bas.

L'ORIEGE a une influence directe sur le niveau du puits d'ORLU; les eaux d'ORLU seraient un écoulement libre, par gravité, des excédents du groupe ROSSIGNOL. Il existe aussi certainement une relation directe entre le niveau de l'ORIEGE et celui de VIGUERIE dont le débit augmente quand le niveau de la rivière s'élève. En outre, quand le granite a été atteint à VIGUERIE, le puits d'ORLU a été déprimé, ce qui suggère une relation entre ces deux sources et montre l'imperméabilité du tapp par cheminement horizontal.

De petites fractures interviennent pour diriger l'eau thermale ascendante vers les groupes COULOBRET, BREILH, MODELE et

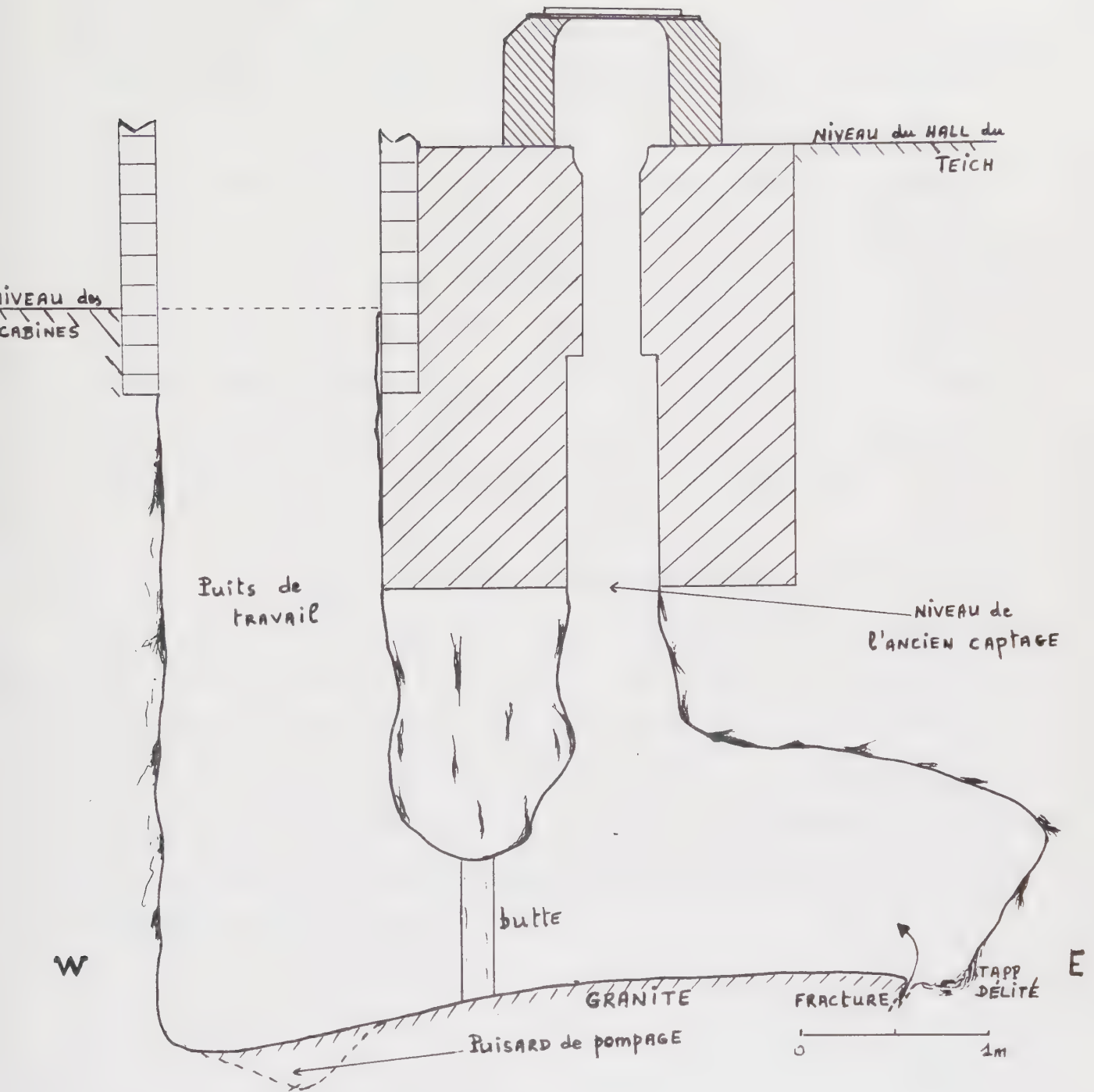
TEICH.

La dispersion définitive est attribuable aux obstacles opposés au cheminement des eaux par le terrain de tapp, une fois que les eaux sont sorties des roches anciennes. GARRIGOU concluait "le tapp fait office d'un vrai couvercle de boîte, bouchant le passage aux eaux sortant du granite". Le nombre des sources est évalué à une soixantaine, mais une source comprend fréquemment plusieurs griffons dont les débits sont réunis pour l'exploitation.

Le recaptage de VIGUERIE en 1955 a permis des observations complétant les données antérieures concernant la composition et l'épaisseur du tapp et la nature de la faille de VIGUERIE. Le principe du captage est identique (page 13). Mais le contact avec le tapp a baissé depuis 1967 (le tapp s'étant délité, les recaptages successifs ont consisté à descendre la tête de la colonne de captage sur du tapp plus solide). Le ravalement du puits a nécessité le fonçage d'un puits de travail où le tapp offre une bonne coupe permettant son étude. C'est une roche très dure dont les caractères sont semblables à ceux des alluvions de l'ORIEGE (blocs de calibres hétérogènes en granite, gneiss, roches siliceuses...).

Le ciment du tapp est un sable complexe de même nature que les blocs, mais de granulométrie plus régulière (50 à 500 μ). Il renferme en plus des paillettes de muscovite. En outre, les galets sont parfois bordés d'un liseré de corrosion pouvant atteindre 1 millimètre.

Cette corrosion correspond au remplacement des cristaux de feldspaths des roches granitiques par de la silice néogène



CAPTAGE VIGUERIE

d'origine aquatique. (toutes les eaux sulfureuses précipitent de la silice autour des griffons). Les paillettes de muscovite sont d'origine profonde, apportées par les eaux qui lavent le granite au cours de leur ascension. Ce ciment peut donc être défini comme silico micacé, l'eau ne pouvant circuler que par des fissures, le tapp constituant bien un couvercle rigide au granite qui se trouve à VIGUERIE à 3,90 mètres sous le sol des cabines. La faible aquifère trouvée au contact tapp-granite, dirigée vers le NORD sur 2 mètres environ, plonge vers l'OUEST avec des pentes variables. Actuellement une crépine est placée dans le granite qui a été creusé de 80 centimètres.

En conclusion, l'existence de la fracture méridienne N - S présentant une forte probabilité, on peut imaginer que, pour les sources d'eaux vives, les fissures d'amenées sont peu inclinées sur la verticale à travers le béton naturel qu'est le tapp qui constitue par ailleurs le substratum de la majorité des captages actuels, excepté le COULOUBRET. Cet écran est la cause d'un manque d'informations sur la nature des véritables griffons profonds.

II - GENESE DES EAUX

1-Origine Chimique

On ne peut admettre, comme DUROCHER, qu'il existe dans les sols des dépôts de sulfure de sodium ... et que l'origine des eaux sulfurées sodiques soit une simple dissolution de sels par les eaux phreatiques ; d'une part le sulfure de sodium est un corps très oxydable, dont il est difficile de concevoir le dépôt ; d'autre part il est très soluble, ce qui est peu en rapport avec la faible minéralisation des eaux sulfurées sodiques.

2-Origine vadeuse ou géothermale

Cette hypothèse rend le "gradient géothermique" responsable de l'augmentation de température. Pour des profondeurs allant jusqu'à 4000-5000 mètres, on admet que le thermomètre monte de 1 degré tous les 30 - 35 mètres.

Ces eaux sont assimilables aux sources ordinaires ; elles sont influencées par les conditions climatiques superficielles, ont pour origine les eaux météoriques infiltrées dans le sol, leur échauffement s'expliquant par un long séjour en profondeur. Ces sources, issues d'un gisement aquifère qui circule dans les roches perméables, au dessus d'un niveau imperméable, ont un débit variable. Les eaux acquièrent leurs qualités thermo minérales aux dépens des différentes couches traversées, qualités en rapport avec la nature des terrains. Toutefois des objections se sont élevées devant les résistances énormes que l'eau de surface aurait à vaincre en raison des pressions internes ; les expériences de DAUBREE ont cependant démontré que l'eau

pouvait passer par capillarité.

Les eaux reviendraient en surface par d'autres ouvertures, réalisant ainsi le principe des vases communicants (avec le lac NAGUILHES par exemple) ou bien, ayant atteint des régions très chaudes, elles seraient chassées par la vapeur d'eau à travers des ouvertures plus ou moins grandes. Elles pourraient aussi remonter en surface par capillarité.

3-Origine profonde ou juvénile

ELIE DE BEAUMONT avança le premier cette hypothèse au milieu du XIX^e siècle.

L'eau dériverait du magma originel dans lequel elle se serait dissoute comme minéralisateur. Une partie des eaux météoriques s'étant infiltrée dans le sol descend dans la profondeur de la croûte terrestre au début par gravité, puis par capillarité pour réagir enfin par affinité chimique avec les roches chaudes du magma, provoquant ainsi la formation de roches nouvelles par hydratation et dissolution.

Les roches résultant de l'attaque par l'eau du magma pâteux se gonflent, provoquant des soulèvements et des dislocations dans les roches solides superposées. A travers ces fentes et cassures s'échappent des gaz et vapeurs d'eau qui se condensent et montent en eaux chaudes. Cette attaque lente et continue du magma pâteux interne le transforme peu à peu en roches qui accroissent l'épaisseur de la croûte terrestre ; elle s'accompagne d'une émission constante de gaz et eaux chaudes. L'origine de ces eaux est donc éruptive (on y trouve Azote, Carbone,

Soufre, Fluor, Silicium comme dans les produits des éruptions volcaniques).

Selon cette hypothèse, l'eau thermique serait une eau absolument nouvelle (ou juvénile).

La présence d'eau dans les roches est indéniable ; en se basant sur ses expériences, A.GAUTIER a calculé que 1 Km^3 de granit porté au rouge à la suite d'un effondrement quelconque donne 26×10^6 tonnes d'eau (soit $0,1 \text{ m}^3$ par seconde environ pendant 10 ans) et $7 \times 10^9 \text{ m}^3$ de gaz ; ces eaux se chargent ensuite d'éléments minéraux. Dans ce cas, la pénétration des eaux de surface à 3000-4000 mètres de profondeur serait inutile pour expliquer l'origine des eaux thermales. Or le débit et les qualités chimiques des eaux d'AX ne sont pas constants ; les eaux juvéniles ne sont donc pas la seule origine des eaux d'AX.

4-Origine fossile

C'est l'hypothèse la plus récente. Certaines roches ignées résulteraient d'un mélange à haute température de matériaux sédimentaires avec du magma juvénile (SEDERHOLM). Le magma en fondant et en assimilant des roches exogènes donnerait le migma. Les roches sédimentaires réabsorbées par le magma renaient de l'eau soit "d'imbibition", soit de "constitution" (l'eau d'imbibition étant associée aux sédiments, mais non combinée comme oxhydrile dans les phases cristallines sédimentaires). Ces eaux "fossiles" peuvent être à nouveau mobilisées pendant les processus de haute température et métamorphiques.

Elles peuvent aussi se dissoudre complètement dans les fusions migmatiques et être ensuite délivrées pendant leur refroidissement en guise d'eaux juvéniles : ce sont des eaux fossiles, d'apparence juvénile seulement. Le rapport entre eau juvénile et fossile dépend des masses primaires et sédimentaires ayant participé au processus migmatique, des proportions respectives de leur contenu d'eau

5- Origine mixte

Cette hypothèse doit le plus se rapprocher de la vérité dans le cas des eaux d'AX-les-THERMES.

En effet, la température de certaines sources paraît trop élevée pour interpréter l'émergence par la seule théorie des eaux vadeuses (pour que la température de l'eau ne baisse pas en traversant des roches de plus en plus froides, un débit très important est nécessaire....); et dans le cas d'eaux juvéniles (ou fossiles) , les eaux devraient avoir des débits et des compositions constantes, ce qui n'est pas le cas à AX. L'hypothèse d'une origine mixte est donc posée. Actuellement, les arguments favorables à la résurgence vadeuse semblent l'emporter ; mais l'incertitude ne sera levée que par l'emploi de traceurs radioactifs qui permettront de reconstituer le circuit thermal entre la zone d'infiltration et l'aire d'émergence.

6- En outre, le mécanisme de réduction microbiologique dans la traversée des gites de sulfate de sodium ne

peut être exclu (de LAUNAY) et n'oublions pas une expérience de GAUTHIER démontrant l'origine sulfurée sodique : la poudre de granit chauffée avec de l'eau à 200° en tube scellé donne une eau sulfureuse sodique semblable aux sources naturelles, bien que le granit soit essentiellement potassique.

III- HISTORIQUE

1 - HISTOIRE DU THERMALISME A AX-LES-THERMES

"L'origine de la ville d'AX est fort obscure et se perd dans la nuit des temps" a écrit H.MARCAILHOU d'AYMERIC ; le plus ancien titre authentique de la ville remonte en effet à l'an 1241 et la première collection à 1587.

GARRIGOU a signalé un captage de source sulfurée chaude dans un terrain correspondant à l'âge du bronze ou du fer, sous trois mètres de dépôts glaciaires et alluvien. La ville est bâtie sur le roc d'où jaillissent de nombreuses sources thermales, circonstance remarquable qui chez les GRECS lui aurait valu le nom de Sacra et de Herculea. Cependant le nom d'AX vient du latin aquae ou aquas, l'ancienne orthographe étant Acqs. L'histoire nous apprend que les GRECS et surtout les ROMAINS attribuaient une grande influence à l'usage des sources naturelles pour la conservation de la santé. Les conquérants romains sont venus dans la vallée de l'ARIEGE en 58 av. J.C. ; mais malgré les recherches (GARRIGOU notamment), il n'a pu être trouvé ni traces de captage, ni ex voto..... témoins de leur fréquentation de la cité thermale ; l'agressivité des eaux chaudes, alcalines, sulfurées vis à vis des ciments, des mortiers, du bronze lui même peut expliquer cette absence de vestiges ainsi que la destruction d'AX au cours du XIII^e siècle. On ne peut donc exclure que les eaux d'AX n'aient pas été utilisées par les ROMAINS.

C'est surtout après l'invasion de la GAULE que des traces vont subsister. On se baignait à l'époque gal-

lo romaine aux sources du COULOUBRET, les plus anciennes connues. Les VISIGOTHS sont venus au début du V^e siècle ap.J.C. et la tradition attribue aux soldats d'ATTILA le martyr de ST UDAUT le 11 MAI 452, ce qui a donné le dicton catalan :

"Poble d'AX, poble foll,
qu'a matat lo sant de Ripoll"

Une histoire catalane mentionne par ailleurs l'usage des eaux d'AX au VI^e siècle.

En 719, les ARABES franchirent les PYRENEES. A AX, les MAURES ou SARRASINS élevèrent le château Maü dont les ruines sont encore visibles ; de leur parler vient "TEICH" nom de l'un des établissements thermaux, TEICH venant de l'arabe "Teck" qui signifie "dégagement particulier de l'intestin qui se produit à la sourdine mais non sans odeur".

AX était vraisemblablement peu important au VIII^e siècle. En OCTOBRE 994, ARNAUD fils de GARSINDE donna la ville d'AX et l'église ST VINCENT à l'abbaye de LAGRASSE. (cela fut confirmé par une bulle du pape GELASE II en 1118).

Au XI^e et XII^e siècles, AX est sous l'obédience du Comte de FOIX, vassal des Comtes RAIMOND de TOULOUSE, et en 1243 la cité fut intégrée au Royaume de France par SAINT LOUIS, en même temps que les états des Comtes de TOULOUSE. Il s'est donc écoulé une période de plusieurs siècles dont il ne subsiste aucune trace de la fréquentation des eaux.

L'usage constaté des eaux remonte au XIII^e siècle : quelques vieilles chartes féodales citent la mention d'un hôpital de lépreux créé sur ordre de SAINT LOUIS ainsi qu'en témoigne la plaque :

"Hôpital SAINT LOUIS fondé en 1260 -

LOUIS IX étant roi de FRANCE".

C'est Roger ROTFER, Comte de FOIX, fils de Roger BERNARD mort le 30.05.1241 qui créa cet hôpital. C'est un hôpital militaire thermal avec un bassin (le bassin des ladres) alimenté continuellement en eau sulfurée.

Du XIV^e au XVI^e siècle, AX subit une succession de guerillas religieuses, de pestes et d'incendies ; mais l'on retrouve de loin en loin des indications concernant l'existence des bains d'AX ou de thermes tout à fait primitifs ; il n'y a pas cependant de documents signalant de nouvelles créations thermales, seules les sources de l'Hôpital et des Canons sont utilisées. Les eaux d'AX sont mentionnées en 1546 dans la chronique d'ARNAUD SQUERRER et citées en 1575 dans l'inventaire de BOULBONNE.

L'installation rudimentaire du premier établissement thermal remonterait à la fin du XVI^e siècle au voisinage de l'actuel COULOBRET.

C'est surtout au XVII^e siècle que la vogue des stations grandit. En 1603, HENRI IV institua un surintendant et des intendants pour les eaux et fontaines minérales. C'est de cette époque que date l'usage de plus en plus répandu des cabines individuelles substituées presque partout aux

grandes piscines communes.

En 1637 on répara la fontaine du COULOBRET ; en 1639, parut un article très curieux sur les fontaines bouillantes d'AX dans le traité d'hydrologie générale de FABRE : "l'Hydrographum spagyricum". En 1670, l'Académie Royale des Sciences chargea DUCLOS et BOURDELIN de faire l'analyse des eaux.

Jusqu'en 1715, l'usage des bains et étuves est du domaine public ; les eaux sont alors la propriété de la ville d'AX. Le 11.08.1715, les marguilliers de la chapelle N.D. de GRACE offrirent de refaire la toiture de "l'étuve" et furent autorisés à prendre 3 sols par étuve.

En 1729, l'édifice menaçant ruine, le conseil politique mit en adjudication la jouissance de l'établissement. Le 1er JUIN 1734, ROUMENGAS se présenta pour reconstruire le bâtiment et exploiter les eaux. Le traité dura peu. En 1736 RAUZY MITCHOU lui succéda et en 1737 JEAN TIGNOL en a la jouissance avec, en plus, les bains du COULOBRET dont on n'avait point parlé jusque là. De 1743 à 1755 DOUAUD assura le fermage de l'exploitation des eaux (TRAPE ayant été fermier pendant l'année 1747).

A cette époque, VENEL et BAYEN en 1754 furent envoyés à AX par un ministre du Roi pour faire un rapport sur les ressources de l'établissement thermal dont la réputation commençait à grandir. En 1758 parut le "catalogue raisonné des

eaux minérales de la France" de CARRERE ne mentionnant que les eaux du COULOUBRET ; et en 1759 ABRAHAM SICRE publiera le premier ouvrage consacré à la station d'AX.

Les successeurs de DOUAUD furent successivement BOULIE, DOUAUD, FLORENCE et CLANET, LEVET et ALZIEU puis LEVET ALZIEU et LAFFONT. Pendant les réparations du COULOUBRET, en 1764, par le maçon PIC et jusqu'en 1770, l'adjudication eut lieu à l'amiable. En 1770, BOYE et TRAPE sont les adjudicataires. Les effets bienfaisants de la cure axéenne sont connus de BUCH'OZ (en 1772), médecin du Roi de POLOGNE.

En 1782 PILHES pressa les officiers municipaux de la ville de mettre leurs bains en bon état. LAFAGE proposa un bail de 29 ans l'année suivante. PILHES servit d'intermédiaire et l'accord fut signé le 10 JUILLET 1784. "L'établissement est donc l'ouvrage de mon zèle "écrit PILHES . Le 21 FEVRIER 1785 le fermage sera cédé à AUTHIER-ORLU. Au terme de ce bail l'établissement doit redevenir la propriété de la ville d'AX qui facilite les nouveaux aménagements pronés par AUTHIER-ORLU. A cette époque, PILHES dénombra 53 sources.

Mais la Révolution intervint en 1789 avant l'expiration du bail, avec des répercussions sur l'exploitation des eaux dont les effets ne furent définitivement précisés qu'en 1793.

Par la loi du 24 AOUT 1793, les administrateurs du département de l'ARIEGE s'emparent des biens de la commune et les thermes

sont déclarés propriété nationale. AUTHIER-ORLU se retrouva donc fermier de l'Etat.

Le 20 JUIN 1796 (22 prairial an IV) l'Etat vendit les eaux thermales et les bains d'AX à des acquéreurs représentés par P.ASTRIE pour la somme de 10 000 F. (Le véritable acquéreur était PILHES intendant des eaux $\frac{7}{12}$ des parts, AUTHIER-ORLU fermier de la ville en possédant $\frac{3}{12}$ et ASTRIE le reste soit $\frac{2}{12}$). PILHES céda par la suite une partie de sa prébende à un successeur qu'il se choisit, le Dr. SERIES (à qui succéda en 1826 G.ASTRIE) moyennant une rente jusqu'en 1832, date de sa mort.

En 1804, le projet d'agrandir le COULOUBRET, devenu insuffisant, par la création de nouveaux bains n'aboutit pas en raison de la concurrence avec le TEICH dont BOULIE chirurgien à AX était le propriétaire. Sur le terrain du TEICH se trouvait parmi trois sources le puits du "TEIX" (VIGUERIE) connu par ses eaux bouillonnantes. BOULIE y avait construit dès 1803 des cabanes en bois.

Le groupe ASTRIE vendra par la suite ses sources aux propriétaires du TEICH : BOULIE et RIVIERE dont les droits seront contestés par la ville d'AX qui n'a pas accepté la nationalisation ; d'où un procès dès 1831 qui se prolongera jusqu'en 1893. En 1879 la majeure partie des sources passera à la Compagnie générale des Thermes d'AX à qui la Cour d'Appel de TOULOUSE, le 28 DECEMBRE 1893, confirmera définitivement le droit de propriété, en vertu de l'acte du 22 prairial an IV,

de toutes les sources du BREILH et du COULOUBRET.

La Compagnie achètera par la suite l'établissement du MODELE en 1891 et celui du BREILH appartenant à SICRE en 1935.

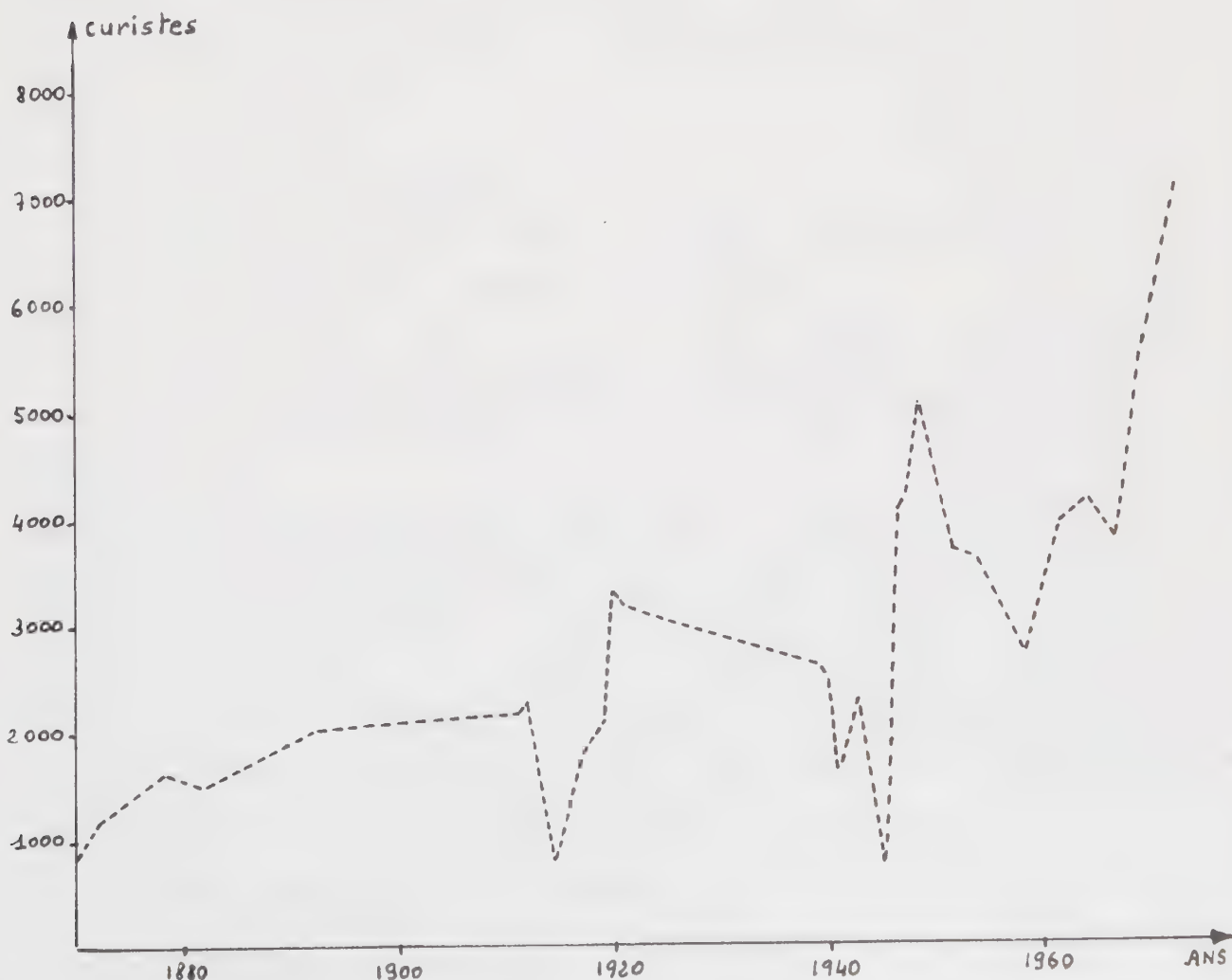
Les familles FEDOU GOUBEAU actuels propriétaires de la Compagnie Générale des Thermes d'AX qui regroupe les quatre établissements COULOUBRET, TEICH, BREILH et MODELE, respectant l'utilisation in situ des eaux thermales, poursuit la modernisation des établissements. En effet, les immenses ressources hydrologiques, et la multiplicité des sources (58) devraient situer AX au premier rang des stations pyrénéennes. (Les quatre établissements thermaux utilisent ou sont censés utiliser actuellement 34 griffons).

Cette abondance de sources, illustrée en 1843 par le maire G.ASTRIE qui fit établir des fontaines pour faire disparaître à volonté glace et neige, est confirmé actuellement par l'usage domestique des eaux par des particuliers.

2 - FREQUENTATION DES THERMES

Au cours du siècle qui s'est écoulé, le nombre des curistes ayant fréquenté la station d'AX LES THERMES dénote une belle régularité si l'on excepte :

- les périodes de guerre 1914-1918 et 1939-1945 (chute rapide du nombre des curistes suivie d'une reprise "brutale" des cures -qui ira en s'atténuant progressivement-)
- les années suivant les lois PINAY en 1959
- la période faisant suite à la réforme (JEANNENEY) de la sécurité sociale en AOUT 1967 dont les effets se feront sentir l'année suivante.



3 - INDICATION THERAPEUTIQUES. TECHNIQUES DE TRAITEMENT

Toute la crénothérapie soufrée peut-être actuellement assurée aux établissements du COULOUBRET, du MODELE et du TEICH (ce dernier fonctionnant toute l'année, même en dehors des périodes de cure qui normalement vont de AVRIL à OCTOBRE).

AX les THERMES est en outre un centre de tourisme avec un réseau de routes et de chemins de montagne très développé, possédant des belvédères de premier ordre, et un centre de ski bien organisé et aménagé depuis quelques années.

Classiquement on distinguait :

- les eaux à action stimulante (sulfurées sodiques renfermant des oligo éléments activateurs enzymatiques).
- les eaux à action sédative (sulfureuses oxydées ou dégénérées, plus fortement alcalines et riches en silicates et barygines).

De plus le climat d'AX est tonisédatif : vents et brouillards rares, atmosphère sèche, ensoleillement avec des nuits fraîches.

Dans la recherche du mode d'action des eaux sulfureuses, ce fut une erreur que de vouloir tout ramener aux seuls principes soufrés. En thérapeutique rhumatismale interviennent aussi :

- les métalloïdes S et I, accessoirement P.
- les métaux Ca, Cu, Au, Th car radioactif, Li, Mn. (P.VALDIGUIE)

Toutefois, les silicates, les carbonates et les quantités infimes de métaux et métalloïdes ont sûrement un rôle qui doit être pris en considération, bien que l'action pharmacologique des micro éléments soit mal connue.

La cure thermale d'une durée de 18 à 21 jours agit en complémentarité de la chimiothérapie. Elle est utilisée

- en rhumatologie : arthroses et leurs complications, arthrites.
- dans les affections respiratoires supérieures : indications O.R.L. (pharynx, nez, oreilles).
- dans les affections respiratoires inférieures : bronches.
- dans les affections gynécologiques (au COULOUBRET) :
 - troubles congestifs et inflammatoires.
 - troubles fonctionnels et douloureux.
- en indications secondaires : dermatologie, eczema, psoriasis, séquelles de phlébites.

A côté des techniques anciennes : bains, douches, étuves, buvettes, il existe actuellement les injections intratissulaires, une piscine de rééducation, les vapeurs dirigées, le vaporium, les aérosols, les bains de nez, les gargarismes, les humages, les insufflations tympaniques, les lavages de sinus, les nébullisations, les pulvérisations. Il faut aussi signaler la présence d'unités de kinésithérapie.

4 - LES ETABLISSEMENTS THERMAUX ET LEURS SOURCES ACTUELLEMENT UTILISEES

A AX quatre établissements de traitement :

le COULOUBRET, le TEICH, le MODELE et le BREILH, sont à la disposition des curistes.

- Le COULOUBRET dirigé par PILHES en tant qu'inspecteur pendant plusieurs années ne se modifiera pas de 1787 à 1867 date à laquelle l'établissement tombera en vétusté ; des travaux furent entrepris jusqu'en 1872, avec recaptage des sources. Le serpentinage de refroidissement fut réduit à sa plus simple expression, les sources se trouvant à la température de la balnéothérapie. Par contre deux sources à température trop basse eurent leur thermalité relevée par un système inverse : ces eaux sont empruntées au groupe central de la place du BREILH, amenées par canalisation sur 250 mètres et la température au COULOUBRET atteint alors 58°.

Les bâtiments du COULOUBRET seront encore transformés en 1930-1932.

Quatre sources retiendront notre attention :

BAIN FORT, PILHES, MYSTERE et MONTMORENCY qui n'est plus, comme jusqu'au XX^e siècle, une eau alcaline sulfatée ferrugineuse. Actuellement MONTMORENCY est un mélange (ROSSIGNOL Supérieur + ETUVE de l'hôpital) amené par canalisation souterraine jusqu'à l'établissement thermal.

Les sources BAIN FORT et MYSTERE (dont les épithètes ont servi à la popularité) PILHES (qui porte le nom de l'ancien inspecteur du COULOUBRET) et MONTMORENCY (du nom de la Duchesse qui fréquenta les eaux où elle fit paraître une cure remarquable), sont destinées aux bains. L'eau de MONTMORENCY est aussi destinée aux buvettes, douches et vapeurs dirigées.

Nous avons prélevé l'eau de MONTMORENCY à une vanne située au fond du jardin. Mais la température variant rapidement nous a conduit à effectuer un deuxième prélèvement, sur une eau non refroidie, dans la première cabine de l'aile droite du COULOUBRET (après avoir enlevé une vis fixée sur la tuyauterie).

Après ouverture des vannes respectives, les eaux de BAIN FORT et de MYSTERE ont été recueillies à leur déversoir. Dans la galerie de captage des sources, à proximité de la porte d'entrée, le trop plein de BAIN FORT se situe à droite de celui de MYSTERE. En face de cette même porte, après avoir sorti un bouchon vissé sur le tuyau de captage du griffon, nous avons pu prélever les échantillons de l'eau de PILHES.

- Le TEICH : BOULIE, un chirurgien d'AX, était propriétaire du terrain sur lequel est construit l'actuel établissement. En 1803 il fit construire des cabannes en bois et en 1821, le TEICH prenant de l'importance on put compter 24 barraques (51 baignoires plus les douches). L'établissement fut autorisé par le gouvernement après l'analyse des sources

effectuées par le Professeur DISPAN. Melle RIVIERE, héritière de BOULIE, construisit le TEICH dès 1834. L'établissement subit des transformations, les captages furent révisés par GARRIGOU lors des travaux de réfection en 1863-64. En 1889, la reconstruction totale des bains fut décidée et la construction terminée en 1893. Les captages seront encore perfectionnés jusqu'à nos jours (ex.VIGUERIE....), les services de cure étant eux aussi améliorés progressivement (humages, pulvérisations, salle d'injections).

Nous analyserons neuf sources en usage dans cet établissement :

le puits d'ORLU (dont le débit a été augmenté par forages récents)

les forages DIAMANT 1 et DIAMANT 2 (récents eux aussi)

les sources ST ROCH (mélange de ST ROCH droit et gauche actuellement) ASTRIE, BOULIE, PATISSIER, EAU BLEUE et VIGUERIE.

VIGUERIE est le nom d'un médecin ayant exercé à TOULOUSE. L'eau de la source est utilisée en piqûres, après isotonisation in situ, bains, douches, insufflations et buvette. Nous avons prélevé l'eau après avoir ouvert la vanne située à l'émergence du forage à proximité de la salle d'injections du TEICH. L'eau de VIGUERIE est stockée ensuite dans le bassin des douches VIGUERIE (au niveau du bassin DIAMANT), le trop plein étant dirigé vers le bassin DIAMANT.

ORLU doit son nom à l'un des premiers acquéreurs des thermes. Le puits d'ORLU est alimenté par trois sources, recouvertes de plaques de béton ; il est situé dans le jardin sur la rive droite de l'ORIEGE, en face de l'établissement. Les eaux réunies sont amenées par pompage dans les bassins VIGUERIE (ou DIAMANT par "by-pass"). Nous avons effectué les prélèvements juste avant la station de pompage. Mélangées à VIGUERIE, les eaux d'ORLU servent pour les vapeurs dirigées et les humages.

DIAMANT 1 et DIAMANT 2 sont des forages scellés dans la roche, au dessus de l'établissement. DIAMANT 1 est sur la droite en rentrant dans la bâtisse de captage. Pour recueillir l'eau, nous avons dévissé le tuyau, après l'émergence ; DIAMANT 2, situé sur la gauche, possédait un robinet installé 30 cm au dessus de l'émergence pour faciliter les prélèvements. L'usage des "DIAMANT" est réservé aux pulvérisations et nébulisations. L'excédent des eaux est dirigé vers le bassin DIAMANT, pour alimenter les douches.

Le griffon SAINT-ROCH est situé sous l'escalier du local où sont prélevées les sources DIAMANT. Par tuyaux scellés, l'eau est amenée directement à la buvette où nous avons prélevé.

PATISSIER et EAU BLEUE sont aussi destinés au même usage.

PATISSIER porte le nom d'un auteur d'ouvrages analytiques sur AX ; le griffon est situé sous le passage de l'hôtel, au niveau

de la porte cave, l'eau étant amenée directement à la buvette, où nous avons effectué le prélèvement.

L'EAU BLEUE est ainsi dénommée en raison de sa "teinte", selon certaines incidences. Le griffon est au fond d'une galerie inaccessible en raison de son faible diamètre, l'eau étant en contact avec l'air. Nous avons prélevé au tuyau (débranché) qui amène l'eau au réservoir de la buvette.

BOULIE, chirurgien à AX et fondateur du TEICH a donné son nom à cette source destinée aux bains et douches. La prise d'échantillon a été effectuée au déversoir situé dans la galerie des conduites d'eau de l'aile droite du TEICH. Le griffon se trouve dans le bassin situé en retrait du déversoir.

ASTRIE a été ainsi appelé en souvenir de l'inspecteur des eaux, premier acquéreur des thermes d'AX. L'eau de la source est utilisée pour les bains et les douches ; nous l'avons recueillie, à la sortie du réservoir, au robinet situé dans le fond de la galerie de l'aile gauche de l'établissement. Les griffons ASTRIE ayant peu de débit, le réservoir est alimenté par le trop plein des bassins VIGUERIE et DIAMANT. Ce réservoir, qui a une trappe de visite, comme les bassins VIGUERIE et DIAMANT, est enterré le long du TEICH.

- Le MODELE : l'établissement a été créé le 22 DECEMBRE 1863 et inauguré en 1867. Cette épithète servit à sa rapide popularité. Racheté en 1891, il subira des perfectionnements successifs (humages, vaporarium, aérosols, piscine...). Actuellement son architecture est en train d'être modernisée extérieurement.

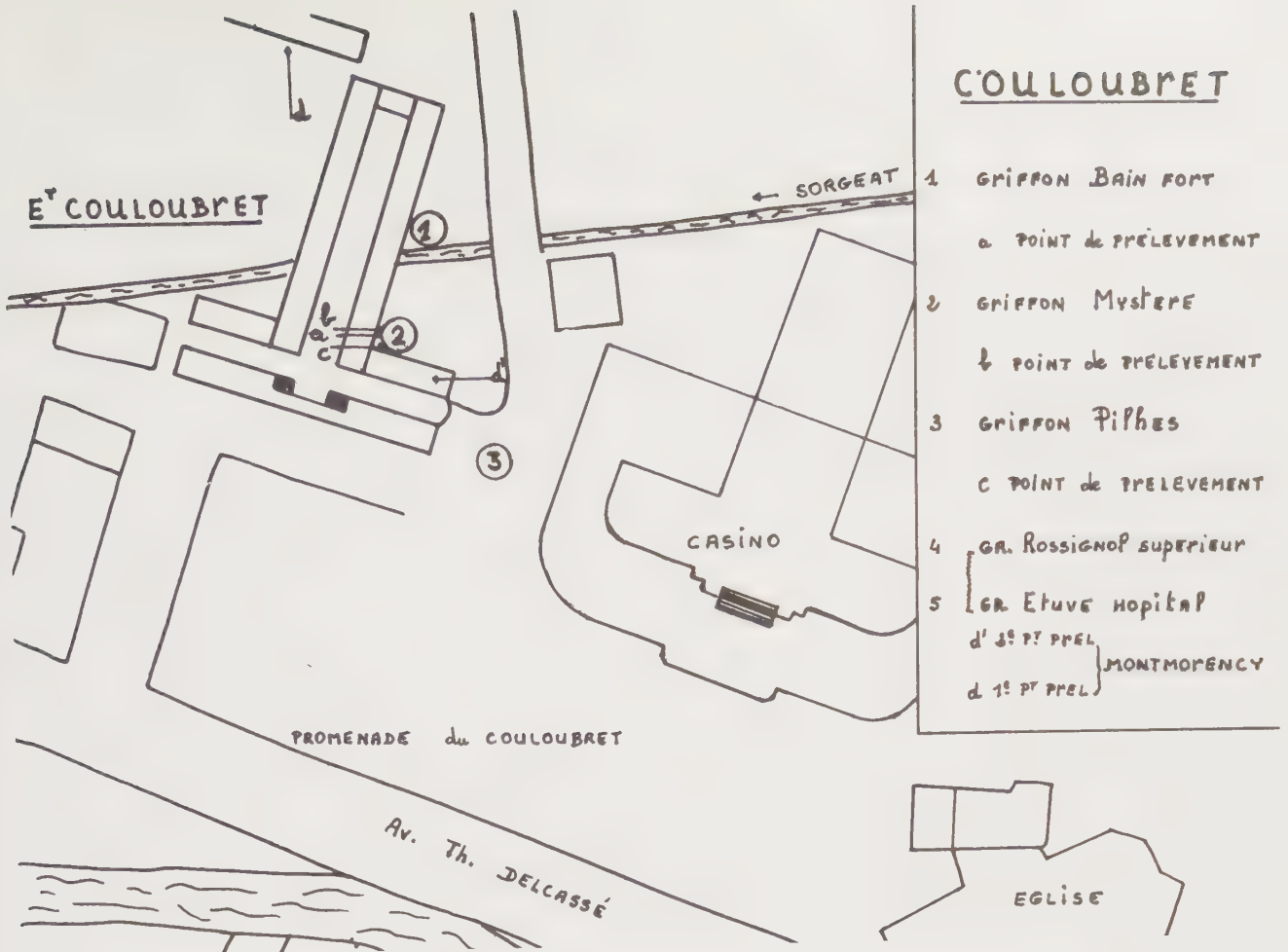
La source GRANDE SULFUREUSE est la seule que nous étudierons car étant la plus importante de cet établissement; elle est destinée à de multiples usages : douches, sauna, vapeurs dirigées, piscine. Le griffon est situé au fond d'un "puits" se trouvant à l'extrémité EST du vaporarium. Nous avons prélevé nos échantillons d'eau directement dans ce "puits".

- Le BREILH : l'établissement a été commencé en 1815 et terminé en 1819 (le COULOUBRET et le TEICH n'étant plus suffisants). SICRE en est le propriétaire fondateur dans le jardin de son hôtel. A l'origine le BREILH qui avait 7 bains, 2 douches et 1 étuve, doit son nom à une fontaine très fréquentée par les buveurs. Il sera racheté en 1935. Cet établissement actuellement désaffecté doit être modernisé.

L'une des sources les plus intéressantes est celle dénommée LONGCHAMP. (chimiste ayant fait des recherches sur les sources les plus célèbres).

Actuellement elle est uniquement utilisée en bu-

vette. Le griffon est au fond d'un puits, couvert par une dalle, dans le jardin SICRE. L'eau est amenée directement par canalisation dans un bassin où nous avons effectué les prélèvements, le plus près possible de l'arrivée d'eau. Dans ce bassin, nous avons pu constater une présence abondante de glairines.

C'OULOUBRET

IV - RESULTS ANALYTIQUES

1 - EVOLUTION ANALYTIQUE

Les premières analyses ont été effectuées en 1754 par VENEL et BAYEN, envoyés en mission par le roi. Leur rapport fut paraît-il favorable. Mais le premier ouvrage consacré à la station en 1759 fut l'oeuvre d'ABRAHAM SICRE qui énuméra les différentes sources connues, avec leurs usages médicaux ou domestiques. SICRE étudia les dépôts formés sur les conduites et reconnut la présence d'un soufre très tenu, d'une substance grasse balsamique, d'une terre neutre fort fine, fort légère et d'un sel neutre se rapprochant du sel gemme de CAR-DONNE.

PILHES dans son traité de 1786 analysa les eaux elles-mêmes ; il dénombra 53 sources dont la température variait de 17 à 61° Réaumur, le goût et l'odeur étant proportionnés à la chaleur. Il étudia le premier la sulfuration des eaux : l'argent noircit, le nitre lunaire et le nitre mercuriel précipitent ; il remarqua que les précipités étaient d'autant plus noirs que les sources étaient plus chaudes. Il examina ainsi les eaux exposées à l'air jusqu'à ce que ces caractères disparaissent, déterminant donc de manière relative le principe sulfureux de chaque source. PILHES détermina en outre les principes fixes de 13 sources par évaporation (En cours d'évaporation se dépose une "matière bitumineuse". Le résidu, pesé, est repris par de l'eau distillée. L'insoluble représente la "sélénite" et l'évaporation est poursuivie sur le filtrat : le sel marin précipite le premier en pe-

tits cristaux cubiques et en fin d'évaporation apparaît le sel d'EPSOM sous forme de prismes aplatis et longs). 50 litres d'eau donnent ainsi :

Source	Selenite	Sel marin	Sel d'EPSOM	Principe Sulfureux
BREILH	21,5 grains	—	15 grains	comme 2
BAIN FORT	21 grains	16 grains	11 grains	comme 4
CANONS	18 grains	7 grains	1 gros 22 grains	comme 6

CHAPTAL trouva sensiblement les mêmes valeurs, en principes fixes, sur des eaux que PILHES lui envoya à cette époque.

DISPAN en 1804 étudia le phénomène de bleuissement des eaux qui fut pour lui une illusion d'optique. Il publia par la suite les analyses de certaines sources dans lesquelles il signala le premier la présence de manganèse, de fer, d'alumine et de silicate de soude. Nous pouvons constater les progrès analytiques par l'examen de l'EAU BLEUE du TEIX en 1820 ; 24 litres d'eau donnent par exemple :

soit en mg/litre

Résidu	6,000 g	250,0
Muriate de soude	0,391 g	16,3
Matière végeto animale	0,126 g	5,2
Carbonate de soude desséché	2,615 g	109,0
Carbonate de chaux	0,159 g	6,6
Fer + Alumine	0,106 g	4,4
Magnésie	vestige	vestige
Silice dissoluble	0,159 g	6,6
Silice indissoluble	1,221 g	50,9
Eau ou perte	1,223 g	51,0

En 1823, MAGNES LAHENS examina d'autres sources, mesura les températures, la pesanteur spécifique, fit différents essais, mais sans rien apporter de nouveau au point de vue analytique. LAFONT GOUZI en 1840 et ALIBERT en 1843 ne donnèrent pratiquement que des mesures de température.

En 1853 FILHOL décéla des traces d'iode et de borate de soude, contrôla les températures et le premier dosa par la méthode iodométrique de DUPASQUIER les composés soufrés réducteurs totaux qu'il exprima en sulfuration.

En 1862 GARRIGOU reprit cette méthode de dosage par une solution alcoolique d'iode, détermina l'alcalinité (exprimée en grammes d'acide sulfurique par litre) au tournesol et les températures des eaux.

GARRIGOU différencia en plus les sulfures des autres composés soufrés réducteurs. Pour cela, il précipita les sulfures par l'acétate de zinc avant de faire un deuxième dosage à l'iode.

<u>EX</u> : VIGUERIE	Sulfuration 20 mg/l	non sulfurés 0,927 mg/l
EAU BLEUE	" 3,7 mg/l	" 2,47 mg/l

Le type d'analyse effectué par GARRIGOU est déjà plus complet. Il donne pour VIGUERIE : en mg/l -

Chlore	18,7
Soufre	8,2
Acide Sulfurique	18,0
Acide Silicique	76,9
Soude	75,3
Sodium	11,8
Chaux	7,1
Magnésie	0,2
Matières organiques	45,0
Oxyde de fer	0,2
Alumine	0,1
Acide phosphorique	(
	)
Acide borique	(
	)
Iode	(traces
	)
Potassium	(
	)
Lithium	(
Résidu salin	262,0
Total des éléments	261,4

En 1888 FILHOL reprit les analyses selon le même schéma, démontra que les carbonates et silicates consommaient de l'iode ; il mentionna en plus l'acide carbonique.

Les analyses suivantes se complètent progressivement. JACQUOT et WILLM en 1894 précisent que 55 sources débitent 13 300 hl par jour (soit 920 l par minute). Nous avons transformé l'expression des résultats pour mieux pouvoir les comparer aux nôtres (cf page 52).

DRESCH en 1903 nous apporte de nouvelles mesures de température, de débit, de sulfuration et d'alcalinité.

Dans son analyse des eaux minérales d'Ax les Thermes, URBAIN donne de nombreuses mesures de température et de débits (ces derniers fournis par Mr. ROUX, Directeur des Thermes). Il étudia en outre en détail la minéralisation de quatre sources (dont trois seulement en usage thérapeutique à l'état pur). (cf page 53)

A cette époque CAUJOLLE mesura aussi les indices iodométriques et alcalimétriques des eaux. (1924-1937). Il concluait que "le régime des eaux sulfurées sodiques peut présenter un caractère fluctuant" et qu'il était donc intéressant de multiplier les analyses partielles. Des variations exceptionnelles de grande amplitude peuvent exister (le 10.06.36. la sulfuration de VIGUERIE augmenta de 102 % par rapport au 06.06.1936), mais, en général, elles ne sont que de $\pm$ 30 %. CAUJOLLE rapporte

aussi des variations collectives de ces indices.

Ses collaborateurs continuèrent ce travail jusqu'en 1950, en donnant de temps à autre des mesures de température, de silice

Il faut aussi signaler les études spectrographiques effectuées par BRUSTIER en 1936-1937 et 1947, les travaux de GARCIA FERNANDEZ .

Le Précis de pharmacologie et de thérapeutique hydrominérale publié en 1964 n'apporte uniquement que des nouvelles mesures de température, de débit et de résistivité (Les analyses mentionnées étant l'oeuvre de WILLM et URBAIN essentiellement).

	PILHES 1786	ALIBERT 1843	FILHOL 1853	GARRIGOU 1861	FILHOL 1862	FILHOL 1888	WILLM 1894	DRESH 1903	URBAIN 1933	GAYREL 1950	Precis Pharmaco	1974
VIGUERIE	70° 0	73° 5	73° 2	73° 5	73° 5	74° 4	73° 8	73° 8	72° 2	72° 5	71° 0	71° 5
ORLU		64° 0	64° 0					69° 0	63° 5	59° 0		62° 5
ASTRIE		46° 0	42° 3	49° 6	49° 6			52° 0	62° 7			49° 5
BOULIE								28 à 32				48°
PATISSIER								36		43° 0		38° 5
EAU BLEUE		48° 0	45° 0	48° 8	39° 8		45° 5	40° 8		38° 0		37° 7
ST ROCH			42° 0					d 42 g 36			43° 4	32° 2
DIAMANT 1												72° 0
DIAMANT 2												65° 5
Gde SULF.												70° 0
LONGCHAMP		48° 0						69° 5	69° 2	69° 0	69° 2	56° 8
MONTMORENCY		(31°)	(30° 3)	(26° 2)			(25° 7)	61° 0	70° 1	61° 0	51° 8	65° 0
MYSTERE				46° 0			49° 5	49° 3	51° 0	48° 0	47° 2	48° 8
BAIN FORT	48° 7	45° 0	43° 8	44° 9	40° 2	48° 8	45° 6	48° 6	43° 4	67° 0	46° 2	46° 5
PILHES		39° 6		40° 8			31° 5	31° 8	44° 7	44° 0	41° 8	42° 0

	RESISTIVITE à 18°			DEBITS en l/mn		
	URBAIN	Précis Pharmaco	1974	DRESH	URBAIN	Précis Pharmaco
VIGUERIE	4440	4500	4950	104,9	130	190
ORLU			4840	78,3	95	
ASTRIE			4770	3,7		
BOULIE			4705			
PATISSIER			4500	0,35	0,5	
EAU BLEUE			4560	3,1	3	
ST ROCH		4955	4360	D 0,73 G 0,59	1,5	0,84
DIAMANT 1			4925			
DIAMANT 2			4835			
Gde SULF.	4313	4760	4830	141,7	120	120
LONGCHAMP		4510	4735	5,0		6
MONTMORENCY			4915		105 + 60	
MYSTERE		4700	4950	16,7	19	
BAIN FORT		4805	5010	21,5	35	60
PILHES	4731	5045	4930	17,1	40	43

	FILHOL 1853	GARRIGOU Eté - 1862 - Hiver		FILHOL 1888	WILLM 1894	DRESCH 1903	URBAIN 1933	CAUJOLLE 1924 à 1937	GAYREL 1949 - 1950		1974
	Na ₂ S Ind. mg/l iode	Na ₂ S Ind. mg/l iode	Na ₂ S Ind. mg/l iode	Na ₂ S Ind. mg/l iode	Na ₂ S Ind. mg/l iode	Na ₂ S Ind. mg/l iode	Ind. iode	Ind. iode	Ind. iode	Ind. iode	
VIGUERIE	28,4 7,28	20,00 5,13	16,1 4,13	28,4 7,28	24,3 6,23	24,0 6,15	5,28	5,8	3,45	3,51	3,71
ORLU	12,3 3,15					17,0 4,36				1,55	3,57
ASTRIE	4,9 1,25	1,85 0,47	7,4 1,90			1,8 0,46					0,28
BOULIE											1,11
PATISSIER		1,23 0,32				1,2 0,31				0,11	0,19
EAU BLEUE	1,8 0,46	3,7 0,95	3,7 0,95	1,8 0,46	6,2 1,59	1,8 0,46			0,35	0,31	0,02
ST ROCH	18,4 4,72					D 14,8 3,79 G 4,9 1,26					2,77
DIAMANT 1											3,89
DIAMANT 2											3,61
Gde SULF.									3,14	3,19	3,49
LONGCHAMP									0,24	0,29	2,21
MONTMORENCY											3,07
MYSTERE		18,5 4,74								1,31	3,01
BAIN FORT	17,8 4,56	14,83 3,80	16,0 4,10	17,8 4,56	19,9 5,10	18,5 4,74				3,15	3,53
PILHES		7,41 1,90	2,4 0,62	8,5 2,18	3,1 0,79	17,3 4,44	3,56			1,48	1,59

	GARRIGOU		WILLM		URBAIN		GAYREL		1974		
	Sulfures mg/l	reste mg/l	S = mg/l	S ₂ O ₃ mg/l	S = mg/l	S ₂ O ₃ mg/l	S = mg/l	non Sulfures mg/l	SH mg/l	S ₂ O ₃ mg/l	SO ₃ mg/l
VIGUERIE	8,2	0,92	9,26	5,0	7,0	5,1	3,06	0,45	5,30	1,24	0,40
ORLU							1,21	0,34	5,13	1,23	0,96
ASTRIE	0,76	-							0,08	0,84	0,32
BOULIE									1,10	2,07	0,24
PATISSIER	0,5	2,47					0,00	0,11	0,23	0,28	0,0
EAU BLEUE	1,5	2,47	1,51	7,2			0,08	0,23	0,03	0,0	0,0
ST ROCH											
DIAMANT 1									4,39	0,45	0,12
DIAMANT 2									5,64	2,07	0,32
Gde SULF.			10,7	7,4	8,0	1,8	2,84	0,35	5,39	1,74	0,24
LONGCHAMP			8,16	5,7			0,00	0,29	5,17	1,29	0,52
MONTMORENCY									2,86	2,02	0,48
MYSTERE	7,58	-	7,50	4,3			1,11	0,30	4,59	1,35	0,20
BAIN FORT	6,06	-	7,34	5,6			2,75	0,40	4,47	1,46	0,16
PILHES	3,04	-	1,02	1,8	1,5	14,7	1,16	0,32	5,28	1,46	0,28
									2,44	0,62	0,0

Sources	BAIN FORT	MYSTERE	PILHES	MONT-MORENCY	VIGUERIE	ST-ROCH d.	EAU BLEUE	LONGCHAMP	Gde SULFUR.
R.sec à 180°	242,8	229,4	224,2	184,6	226,8	231,2	240,3	245,2	231,2
CO ₃ H -	56,8	60,8	67,8	58,8	49,0	56,2	59,4	48,0	38,6
S =	7,34	7,50	1,02	-	9,26	7,13	1,51	8,15	10,7
S ₂ O ₃ =	5,6	4,26	1,77	-	4,97	6,74	7,17	5,68	7,38
SO ₄ =	30,2	21,6	30,5	28,7	22,8	24,3	37,7	27,6	31,9
Cl -	13,0	14,2	14,0	10,5	13,5	13,5	14,9	17,0	12,1
Na +	48,3	49,6	44,5	36,5	47,6	51,5	44,2	46,5	45,9
K +	5,4	-	4,0	3,1	4,8	-	4,6	4,2	5,4
Ca ++	5,4	4,9	4,7	7,4	2,8	3,0	8,3	6,6	4,6
Mg ++	traces	traces	traces	0,4	0,4	traces	0,9	traces	traces
Silicate Na	-	-	-	10,1	-	-	5,1	-	-
Silice libre	85,2	90,8	76,6	40,5	93,2	95,1	85,1	92,4	83,6
NH ₄ ⁺ - Li ⁺ - I ⁻	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces
BO ₃ ⁼ PO ₄ ⁼	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces
As	trés faible	trés faible	trés faible	trés faible	trés faible	trés faible	trés faible	trés faible	trés faible
Fer ⁺³ (oxyde)	traces	traces	traces	0,9	0,2	traces	-	traces	traces

- ANALYSES par JACQUOT - WILLM (en mg/l) -

Source	VIGUERIE griffon	Gde SULFUREUSE griffon	PILHES arrivée à l'établissement
PH	9,0	9,0	8,7
K ⁺	4,3	4,2	4,9
Na ⁺	47,7	48,4	42,5
Li ⁺	0,08	0,08	0,05
NH ₄ ⁺	0,4	0,4	0,25
Ca ⁺⁺	4,0	3,9	6,7
Mg ⁺⁺	0,07	0,06	0,4
Fe ⁺⁺	0,14	0,18	0,16
Mn ⁺⁺	0,009	0,01	0,02
Al ⁺⁺⁺	0,07	0,14	0,05
SO ₄ ⁼	5,4	6,0	0,9
NO ₃ ⁻	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
NO ₂ ⁻	< 0,01	0,01	0,01
F ⁻	3,4	3,0	3,7
Cl ⁻	14,6	13,6	12,6
Br ⁻	0,2	0,15	0,18
S ⁼	7,0	8,0	1,5
S ₂ O ₃ ⁼	5,1	1,8	14,7
SiO ₃ ⁼	45,2	47,5	54,7
AsO ₄ H ⁻	0,008	0,008	0,008
SiO ₂	51,2	52,5	36,8
CO ₂	32,2	34,0	40,0
B ₂ O ₃	0,5	0,5	0,4
Minéralisation totale	221,7	224,5	220,6
Résidu sec à 180°	229,0	233,7	233,0
Résidu sulfaté	256,3	257,5	258,0

2 - TECHNIQUES ANALYTIQUES

INTERPRETATION DES RESULTATS

RESULTATS ACTUELS

A - DETERMINATION SUR PLACE

a - Mesures physiques

1 - Débits

N'étant pas équipés pour mesurer nous-mêmes les débits des sources, nous donnons les déterminations rapportées par DRESCH, URBAIN et le Précis de pharmacologie. Ne connaissant pas les processus techniques utilisés, nous pouvons cependant nous faire une idée de l'importance relative des différentes sources. Les différences observées pour une même source peuvent venir soit de la précision des méthodes employées, soit de la modification des captages en vue d'une amélioration des débits.

2 - Turbidités

Les mesures ont été effectuées sur l'eau refroidie à l'abri de l'air, après homogénéisation, à l'aide d'un turbidimètre Hach étalonné en degrés silice à l'aide d'un mélange sulfate d'hydrazine - hexaméthylène tétramine. Les eaux sont claires en majorité ; leur turbidité est due à la présence de glairines déposées dans les canalisations ou les réservoirs.

ASTRIE présente une forte turbidité car malgré l'heure matinale du prélèvement le réservoir était pratiquement tari. (et il en a été ainsi durant toute la période de nos prélèvements.)

3 - Températures

Elles ont été mesurées à l'aide d'un thermomètre gradué en 1/10 de degré.

Les températures d'une même source ont peu évolué au cours des années (cf p.47). Les différences notables résultent souvent du fait que les points de mesure n'ont pas été les mêmes (si toutefois ils ont été précisés), qu'il a existé une certaine confusion, certaines sources ayant été baptisées du même nom ; et en outre l'alimentation d'une source a pu être changée (MONTMORENCY par exemple).

Les températures des différentes sources varient de $32^{\circ} 2$ à $72^{\circ} 0$. (de $42^{\circ} 0$ à $72^{\circ} 0$ si l'on exclut les trois buvettes du TEICH). Nous sommes donc en présence d'eaux hyperthermales dans la plupart des cas.

Les sources les plus chaudes possèdent en général le plus fort débit (R.VIGNES l'avait noté à BAGNERES) et une proportion de composés soufrés réducteurs plus importante, la buvette ST-ROCH faisant exception. La température semble constituer l'élément d'information le plus pratique à utiliser en ce qui concerne la "vivacité" des eaux.

4 - pH, mV, rH₂

Les différents échantillons ont été prélevés dans des flacons possédant trois orifices rodés. Après avoir introduit un agitateur magnétique, le flacon est rempli à ras bord avec un maximum de précautions pour éviter tout contact avec l'air ambiant ; ensuite nous avons placé le thermomètre,

l'électrode de mesure du potentiel redox (Platine-Colomel) et l'électrode combinée de mesure de pH, type haute température, elle-même couplée à une sonde à correction automatique de température. Les deux électrodes sont reliées à un pH mètre - mV mètre au 1/100 pour la lecture des mesures qui ont été effectuées au plus tard dans les trois minutes suivant le prélèvement. Nous n'avons pas effectué les déterminations sur les lieux mêmes car d'une part il n'existait pas d'alimentation électrique et d'autre part l'humidité ambiante aurait interféré sur l'électronique des appareils de mesure. Au cours des mesures, l'échantillon analysé était homogénéisé par l'intermédiaire de l'agitateur magnétique.

Ces déterminations de pH et mV nous ont permis de calculer les rH_2 selon la formule :

$$rH_2 = \frac{E + 0,058 \text{ pH}}{0,029} \text{ à } 25^\circ$$

Nous avons aussi suivi l'évolution de ce paramètre dans les heures suivant la première mesure sur des eaux en contact ou non avec l'air atmosphérique. (pages 101 et 103)

La comparaison des pH avec les déterminations anciennes sont délicates car les chiffres, peu nombreux, ont été obtenus par la méthode colorimétrique.

En ce qui nous concerne, nous avons trouvé des valeurs oscillant entre 8,8 et 8,9, BAIN FORT, EAU BLEUE et

PATISSIER étant un peu en dehors de ces données.

La présence ou l'absence de dérivés sulfurés ne semble pas influencer les pH des eaux.

En ce qui concerne les potentiels des eaux, nous n'avons pas trouvé de traces d'anciennes mesures. Les valeurs se situent entre - 40 et - 100 mV sauf ASTRIE, BOULIE, PATISSIER et EAU BLEUE. Ces deux déterminations nous ont permis de calculer des rH_2 compris entre 14 et 16 unités, sauf pour les sources pré citées qui se différencient en outre par d'autres paramètres (en particulier une faible teneur en dérivés soufrés réducteurs, un taux d'oxygène notable et un débit peu important).

5 - Oxygène dissout : sa présence est inconcevable si l'eau est d'origine profonde.

Après avoir prélevé l'eau, dans des flacons bouchés à l'émeri, dans les meilleures conditions possibles, nous avons déterminé la teneur en oxygène à l'aide d'une sonde polarographique à membrane perméable à l'oxygène reliée à un oxymètre, dès que la température de l'eau était descendue dans la zone où nous pouvions la corriger (c'est à dire 50°). Nous rapportons les valeurs données par l'appareil bien que en début d'échelle il donne 0,2 mg/l au lieu de 0,0 mg/l (contrôlé au laboratoire). Nous pouvons constater que certaines eaux sont relativement oxygénées ; telles sont les

sources ASTRIE, BOULIE, EAU BLEUE, LONGCHAMP et PATISSIER. Remarquons que par ailleurs le taux des sulfhydrates y est inférieur aux autres sources. Ceci peut être relié au faible débit de ces griffons, mais aussi à une mauvaise étanchéité à l'air des bassins de stockage dont les griffons étaient inaccessibles et, à une éventuelle pollution par des eaux sauvages.

6 - Résistivité

Nous avons déterminé cette valeur sur le même échantillon à l'aide d'une cellule de mesure reliée à un résistivimètre à "oeil magique".

Les chiffres anciens concordent peu avec nos valeurs. Ce fait est peut être du à une pluviosité plus ou moins importante, lors des déterminations anciennes.

Toujours est-il, que nos mesures effectuées en période "sèche", sont sensiblement identiques entre les différentes sources.

Les chiffres trouvés pour les eaux du COULOUBRET sont très voisins, et légèrement supérieurs à ceux des griffons des autres établissements. Au TEICH, nous constatons une diminution de la minéralisation concomitante à celle de la température ; ceci est aussi valable pour les sources du MODELE et du BREILH. La sulfuration suit une fois encore les variations de ce paramètre : plus la minéralisation est faible, plus la quantité de sulfhydrate est augmentée.

ST-ROCH étant mise à part, la source ASTRIE est la seule faisant exception (réservoir tari, contact avec l'atmosphère, apport d'eaux dégénérées ?)

Nous avons vérifié les résistivités sur des eaux âgées de 3 semaines ; les valeurs ont été identiques à ± 30 ohms près, ce qui est la limite de l'appareil utilisé.

b - Mesures chimiques

Toutes les déterminations ont été effectuées (comme pour les constantes physiques) sur des échantillons prélevés dans des flacons bouchés émeri, en évitant au maximum tout contact avec l'air ambiant.

1 - Titre alcalimétrique et Titre alcalimétrique complet (T.A. et T.A.C.)

Les dosages ont été effectués selon les normes officielles à l'aide d'une solution de H_2SO_4 N/50 en présence d'indicateurs colorés convenables (phénolphtaleïne et réactif B.D.H.). T.A. et T.A.C. sont exprimés en degrés français (1° français vaut $1/5$ de meq). Nous avons aussi exprimé le T.A.C. en indice d'alcalinité (ml de H_2SO_4 N/10 par litre d'eau analysée pour arriver au point de neutralisation).

Toutefois les comparaisons avec les données anciennes (page 51) sont délicates, les indicateurs de fin de dosage n'ayant pas la même zone de virage que le B.D.H. (ou l'hélianthine).

Nous pouvons cependant constater de notables différences entre les divers analystes qui ont utilisé des indicateurs colorés différents, mais ayant cependant des zones de virage proches. Comme lors de la détermination de la plupart des paramètres physiques, remarquons le parallélisme entre la valeur des T.A. T.A.C. et les taux de sulfhydrates (nous l'avons aussi consta-

té lors de l'analyse des eaux de MOLITG LES BAINS que nous avons effectuée quelques mois après) ; les T.A., T.A.C. sont augmentés lorsque le taux de dérivés soufrés réducteurs est élevé; comme toujours, une exception confirmant la règle, le T.A. de ST ROCH ne suit pas ces données.

2 - Nitrites

Nous avons utilisé la réaction de GRIESS : diazotation de l'acide sulfanilique copulé ensuite avec l' α naphthyl amine en milieu acétique. La teinte rouge qui apparaît étant dosée par colorimétrie à 530 nm. Ils sont absents sauf à l'état de traces à ORLU (proximité du jardin ?), ASTRIE et EAU BLEUE qui sont plus ou moins dégénérées, et l'eau de MONTMORENCY, refroidie.

3 - Silicates

Nous avons appliqué la méthode au molybdate d'ammonium, en présence d'acide borique pour éliminer l'influence du fluor.

Si une teinte bleutée, due aux substances réductrices, apparaissait nous l'avons éliminée par addition d'une pincée de persulfate de potassium. Il se forme un silicomolybdate jaune dont l'intensité est mesurée à 420 nm. Nous avons repris ce dosage au laboratoire. Nous comparerons les différents résultats par la suite.

4 - Composés soufrés réducteurs totaux et différenciation

a) Sulfuration totale

exprimée en indice d'iode : nombre de ml d'iode N/10 par litre d'eau.

degré sulfhydrométrique : cg d'iode consommés par litre d'eau.

Après une oxydation par une solution aqueuse d'iode N/100, en milieu acétique, des composés réducteurs de l'eau, nous avons dosé l'excès d'iode par une solution d'hyposulfite, le point d'équilibre étant mesuré par potentiométrie à l'aide d'une électrode platine colomel reliée à un millivoltmètre Methrom.

b) Hyposulfites + Sulfites

Le principe de dosage est identique. Sur l'eau additionnée de 1% de glycérine pour inhiber l'oxydation des sulfites au contact de l'air, et après précipitation des sulfures par le carbonate de zinc suivie d'une filtration rapide, nous avons déterminé la somme $S_2 O_3^{=}$ + $SO_3^{=}$. Par différence nous obtenons les sulfures.

N.B. Sur le filtrat nous avons vérifié l'absence de sulfures par une réaction colorée spécifique que nous développerons plus loin (après avoir "tamponné" le filtrat par l'acétate de zinc).

c) Hyposulfites

Le formol bloque l'oxydation des sulfites par l'iode ; donc sur une partie aliquote de l'eau privée de sulfures, et additionnée de 1% de formol, nous avons appliqué la

même détermination iodométrique. Ainsi les $S_2 O_3^-$ sont différenciés des SO_3^- .

Nous avons tenu compte dans nos calculs de l'iode consommé (en faible quantité) par le carbonate de zinc + la glycérine et par le formol.

Les anciens chiffres le plus couramment retrouvés sont l'indice d'iode et le degré sulfhydrométrique ; compte tenu des conditions d'application de la méthode iodométrique (iode en milieu alcoolique à l'origine, puis en milieu aqueux, sur l'eau refroidie ou non, après adjonction de chlorure de baryum ou non, en milieu tamponné ou non ...), nous avons trouvé des valeurs plus ou moins concordantes, même par rapport aux analyses assez récentes. (page 49) F. CAUJOLLE, dans une étude portant sur plusieurs années signale en outre des variations de $\pm 30 \%$ en général. Ces variations sont sûrement imputables aux minéralisations différentes des sources selon les époques, mais aussi aux modalités opératoires d'application de la technique iodométrique.

Les discordances observées avec les analyses de 1950 nous apparaissent toutefois anormales, les rapports des indices de certaines eaux variant du simple au double Ces discordances se retrouvent par ailleurs lors des dosages différentiels sulfhydrates, hyposulfites. (page 50).

Ceci nous a donc amené à appliquer des techniques colorimétriques totalement différentes au point de vue principe pour essayer de confirmer ou infirmer nos déterminations iodométriques effectuées systématiquement deux fois sur le même échantillon.

En effet lors des dosages différentiels des sulfhydrates, bien que nous nous soyons assurés de leur précipitation complète par formation de bleu de méthylène (Réaction spécifique), les composés soufrés réducteurs subsistants, sulfites en particulier, peuvent s'oxyder au cours de la précipitation et de la filtration malgré l'adjonction préventive de glycérine, ce qui entraînerait des erreurs par excès en ce qui concerne les sulfhydrates et par défaut pour les sulfites.

d) Dosage colorimétrique des sulfures et des sulfites

SULFURES : Nous les avons bloqués, lors du prélèvement, sur de l'acétate de zinc. (100 ml d'eau à examiner sont recueillis sur 22 gr d'acétate de zinc). La réaction colorimétrique est effectuée sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue.

En milieu oxydant (perchlorure de fer), deux molécules de N N diméthyl paraphénylène diamine (en milieu sulfurique) réagissent avec le sulfure pour former un dérivé coloré : le bleu de méthylène qui est susceptible d'un dosage colorimétrique quantitatif. En outre, la réaction très sensible est spécifique. Cette réaction nous permet de confirmer les résultats obtenus par iodométrie (tableau page 66). Nous avons effectué les réactions dans de petits récipients bouchés émeri ; les légères différences observées par les deux méthodes peuvent être expliquées par une mauvaise conservation des réactifs à la température ambiante.

Les résultats obtenus par cette méthode sont parfaitement re-

productibles, en observant un minimum de précautions opératoires.

Cette méthode est bien plus simple à réaliser et beaucoup plus rapide que l'iodométrie.

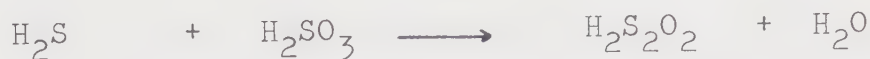
SULFITES : leur présence, par dosage iodométrique, est souvent à la limite de sensibilité de la méthode. Nous avons donc essayé d'appliquer la méthode P.BOURBON, R.MALBOSC à l'analyse de l'eau (ceci ayant déjà été réalisé par F.RIOUFOL sur les eaux de CAUTERETS).

Le sulfite en milieu acétate de zinc donne en présence de nitroprussiate en milieu pyridinique un composé rouge qui donne une réaction colorimétrique suivant la loi de BEER LAMBERT à 550 nm. Toutefois les sulfures à dose proportionnellement élevée interfèrent ; la réaction ne peut donc avoir lieu sur le prélèvement destiné à la détermination colorimétrique des sulfures. (apparition de teintes jaune orangé parasites). Mais sur l'eau glycinée privée de sulfures et additionnée d'acétate de zinc, les réactions parasites ne se développent plus. Signalons cependant que la méthode est d'une sensibilité voisine de celle de l'iodométrie, que les doses éventuellement présentes se situent en début de courbe colorimétrique (c'est-à-dire à la limite de sensibilité) et que la détermination a lieu sur une eau dont les composants ont pu évoluer, malgré les précautions prises, au cours du traitement en vue d'éliminer les sulfures. La colorimétrie est cependant plus aisément réalisable que l'iodométrie. Elle confirme en général nos résultats obtenus par différence (à l'iode), en tenant compte

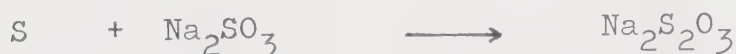
des sensibilités respectives des deux méthodes. (page 66)

CAUJOLLE excluait la présence de sulfites (thermodynamiquement);

pour lui :



et en milieu non acide, en présence d'un excès de sulfite



Plus tard CANNELLAS exclua lui aussi la possibilité d'existence des sulfites dans les eaux sulfurées en raison des conditions réalisées.

Cependant les prévisions portant sur des milieux aussi complexes que les eaux sulfurées sont aléatoires. VALDIGUIE d'ailleurs à propos du soufre libre décelé par GARCIA FERNANDEZ, mais dont la présence était exclue par CAUJOLLE disait à peu près : l'analyse l'a décelé, donc il existe.

Les sulfites, qui sont des dérivés instables, peuvent venir soit de l'apport étranger d'une eau "sauvage" oxygénée qui oxyderait les sulfhydrates de l'eau "noble", soit de l'apport de l'oxygène de l'air qui agirait selon le même processus.

Les sulfites ne sont pas dus à l'action sulfato réductrice des glairines, car même si les glairines sont présentes, les sulfites peuvent être absents.

Les sulfites, thermodynamiquement instables ne peuvent avoir

qu'une existence temporaire.

Tableau de comparaison colorimétrie - iodométrie -

	Sulfhydrates mg/l		Sulfites mg/l	
	iodométrie	colorimétrie	iodométrie	colorimétrie
BAIN FORT	5,28	4,83	0,28	0,60
MYSTERE	4,47	4,10	0,16	0,40
PILHES	2,44	2,60	0,0	0,40
MONTMORENCY	4,59	4,33	0,20	0,60
DIAMANT 1	5,64	5,90	0,32	0,80
DIAMANT 2	5,39	5,28	0,24	0,60
ORLU	5,13	4,71	0,96	1,00
VIGUERIE	5,30	4,65	0,40	0,80
ASTRIE	0,08	0,03	0,32	0,20
BOULIE	1,10	1,04	0,24	0,40
EAU BLEUE	0,03	0,05	0,0	0,20
PATISSIER	0,23	0,18	0,0	0,20
ST ROCH	4,39	4,01	0,12	0,40
G ^{de} SULFUREUSE	5,17	4,83	0,52	1,0
LONGCHAMP	2,86	2,37	0,48	0,8

e) Polysulfures

Les polysulfures en présence d'un excès de sulfite de soude, après avoir été portés pendant 10 minutes à 50° , donnent des hyposulfites que nous avons déterminés par iodométrie. Nous n'avons pas constaté l'augmentation du taux des $S_2O_3^{=}$ éventuellement neoformés. Les eaux ne renferment donc pas de polysulfures. Les analyses anciennes ne mentionnent ni leur recherche, ni leur dosage.

f) Gaz sulfureux

Nous l'avons déplacé, par un courant d'hydrogène naissant, de l'eau à analyser portée à environ 60° . H_2S dégagé a été capté par barbotage dans une solution molaire d'acétate de zinc puis dosé colorimétriquement. Il est présent à l'état de traces. (les eaux sont d'ailleurs peu - relativement - odorantes).

g) Sulfates

Ils ont été dosés, après acidification de l'eau (et filtration si nécessaire) par néphélométrie après leur précipitation par le chlorure de baryum, du subtosan ayant été ajouté en vue de stabiliser le précipité formé. WILLM trouve des chiffres beaucoup plus élevés que les nôtres ; dans le cas des analyses de URBAIN, l'inverse se produit. Les méthodes utilisées peuvent être mises en cause ; en outre les valeurs données n'ont pas été effectuées in situ.

En ce qui concerne les résultats actuels, nous pouvons constater que les taux de sulfates sont plus importants

dans les eaux peu sulfurées où nous avons par ailleurs constaté la présence d'oxygène, ST-ROCH étant l'exception (ainsi que l'eau de MONTMORENCY refroidie, en vue de son emploi thérapeutique).

h) Soufre total

Les dérivés soufrés réducteurs ont été oxydés sur place en sulfates par l'eau oxygénée ammoniacale, dans des flacons bouchés émeri.

Les dosages ont été effectués au laboratoire par la même technique (nous les avons de plus contrôlés après leur réduction en sulfures, suivie de la colorimétrie).

Le bilan soufré total s'avère correct, vu la précision de la méthode néphelométrique. Il suffit de comparer les valeurs des SO_4 totaux déterminés avec les valeurs théoriques devant être obtenues.

- Soufre total exprimé en mg/l de $\text{SO}_4^{=}$ -

	Calculé	Trouvé		Calculé	Trouvé
DIAMANT 1	34,8	31,5	BAIN FORT	31,2	30,5
DIAMANT 2	33,4	31,5	MYSTERE	32,2	32,0
ORLU	34,1	31,0	PILHES	27,6	29,0
VIGUERIE	32,7	29,5	MONTMORENCY	31,8	29,0
ASTRIE	27,0	29,0			
BOULIE	32,0	31,5	G ^{de} SULFUREUSE	33,8	30,5
EAU BLEUE	27,1	34,0			
PATISSIER	28,2	32,0	LONGCHAMP	31,3	31,0
ST ROCH	38,6	40,0			

i) Soufre libre

Sur place, nous l'avons extrait de 3,3 litres d'eau par 50 ml de trichloréthylène, dans un flacon rodé rempli sans bulles, par agitation magnétique prolongée. Le trichloréthylène, une fois filtré, a été placé dans des flacons bouchés émeri. La quantité de soufre libre a été déterminé au laboratoire car nous n'avions pas de bain-marie à notre disposition.

Le dosage a été effectué par la méthode de GARCIA FERNANDEZ légèrement modifiée. Une partie aliquote du trichloréthylène, après évaporation, est reprise par 0,2 ml de pyridine qui dissout bien le soufre colloïdal ; puis nous avons ajouté 9,8 ml d'acétone et après homogénéisation 1 ml de potasse méthanolique. Il apparaît une teinte bleu vert "fugitive", donc délicate à évaluer colorimétriquement ; ensuite apparaît un "sol" stable, reproductible, susceptible d'être dosé par néphelométrie.

La présence de S° a été décelée dans toutes les eaux à des doses sensiblement voisines, excepté une nette augmentation à ASTRIE probablement due à la présence anormalement importante de glairines.

B - DETERMINATIONS AU LABORATOIRE

Nous les avons effectuées sur des échantillons prélevés dans des flacons en plastique hermétiquement clos.

1 - Silice directe et silice totale

Silice directe : Nous avons contrôlé les résultats obtenus sur place. Les valeurs sont identiques, bien que le pH ait baissé notablement ($< 8,2$).

Silice totale : Nous avons transformé la silice en silicates par fusion alcaline ou en acide fluo silicique en attaquant à froid par l'acide fluorhydrique le résidu d'évaporation de 10 ml d'eau homogénéisée. Ensuite nous avons effectué la réaction au molybdate d'ammonium. Les valeurs trouvées sont les mêmes à 1% environ.

La méthode colorimétrique ne dose en principe que les silicates. Or le dosage est effectué à un pH voisin de 1,5 où les silicates sont transformés en SiO_2 . Dans le dosage effectué directement sur l'eau, outre les SiO_3H^- éventuellement présents, nous dosons aussi probablement la silice colloïdale, peu polymerisée. Nous pouvons en apporter plusieurs preuves :

- le calcul du pourcentage de silice ionisée donné en fonction de la différence $\text{pK} - \text{pH}$ (pour une différence de 1 unité, le % de silicate est de 9% ; pour 2 unités 1%....).

Nous devrions donc trouver 9 % à 14 % environ de $\text{Si O}_3 \text{ H}^-$ lors des dosages effectués sur place et 1 à 2% environ lors du con-

trôle au laboratoire (le pH ayant baissé). Or il se trouve que le dosage colorimétrique effectué directement sur l'eau donne des valeurs pratiquement identiques à celles trouvées après ionisation de SiO_2 en silicate ou en fluo silicate. La méthode colorimétrique dose donc les silicates mais aussi la silice peu polymérisée.

- le calcul approché ($\frac{688000}{\varphi \text{ à } 20^\circ}$) du résidu sec en fonction de la résistivité qui est fonction de l'ionisation donne un déficit par rapport au résidu trouvé par pesée ; et ce déficit est comblé si l'on ajoute le taux de silice trouvé par colorimétrie au résidu calculé. La silice se trouve donc sous forme colloïdale en majeure partie.

- le TAC dose les sulfhydrates, les carbonates et bicarbonates, et les silicates. Si nous enlevons de cette détermination les valeurs correspondantes, en milli équivalents, dues aux sulfhydrates et au CO_2 déterminé, on trouve que seulement 0,20 meq en moyenne sur plus de 1 meq de silice déterminée directement devrait être sous forme ionisée. Cette quantité est en réalité beaucoup plus faible car les carbonates sont bivalents et nous les avons considérés comme monovalents, leur différenciation avec les bicarbonates étant impossible dans le milieu complexe constitué par ces eaux sulfurées.

En effet sur les eaux peu ou pas sulfurées, le calcul du CO_2 exprimé en CO_3H^- est sensiblement égal au CO_2 déterminé après distillation, ce qui nous amène à un pourcentage de silice ionisée voisin de 0 % (ASTRIE, PATISSIER et EAU BLEUE).

Ceci confirme les calculs précédents ; la silice n'est donc pas sous forme ionisée, sauf une infime proportion.

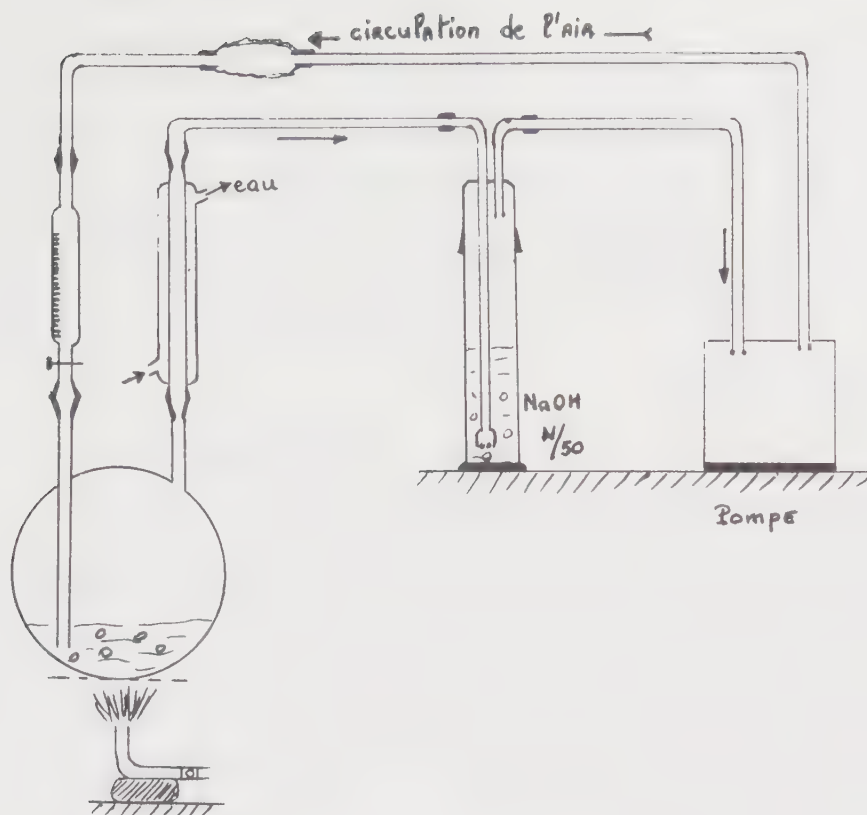
Malgré nos efforts nous n'avons pu différencier les silicates des molécules de SiO_2 faiblement polymérisées (chromatographie, filtration sur des membranes de porosité de $24 \text{ \AA}$ sous 16 Kg de pression d'azote....). Nous considérons donc que la silice se trouve dans ces eaux sous forme libre, plus ou moins polymérisée.

Les chiffres donnés par WILLM sont comparables à nos mesures. (il exprime d'ailleurs ses dosages en silice libre). Par contre URBAIN à partir des dosages effectués pondéralement a exprimé la silice sous forme ionisée en partie et sous forme libre. (Les bilans de ses analyses étant ainsi corrects tant au point de vue résidu sec qu'au point de vue ionique où il ne fait pas intervenir le CO_2 des carbonates et bicarbonates).

Les valeurs que nous avons trouvées sont voisines. Sur quelques sources cependant, la silice peut se trouver en partie sous une forme plus polymérisée ne réagissant pas directement lors de la formation du silicomolybdate, (VIGUERIE - BAIN FORT) mais seulement après fusion alcaline ou après traitement à l'acide fluorhydrique.

2 - Carbonates et bicarbonates

Il nous a été impossible de réaliser le dosage sur place, car nous ne pouvions pas alimenter le réfrigérant. Le principe est le déplacement du CO_2 , en milieu acide, et son captage dans une solution titrée de soude. Nous avons exprimé les résultats sous forme de CO_2 et de $\text{CO}_3 \text{ H}^-$ qui est la forme prédominante dans l'eau. L'appareil réalisé en vue de ce dosage est le suivant :



La prise d'essai d'eau est privée des sulfures par oxydation. Le circuit étant fermé, verser l'acide sulfurique contenu dans l'allonge graduée (pour 200 ml d'eau, nous ajoutons, en plus de la quantité nécessaire à la neutralisation au BDH, 20 cc d'acide N/10 environ). Brancher ensuite la pompe de brassage, et porter à ébullition. Dès que l'eau entre en ébullition couper l'alimentation en gaz. Laisser la circulation d'air se faire jusqu'à ce que le ballon de dilatation revienne à son volume initial (15 minutes environ) et doser les carbonates formés, captés par la soude, en présence de phenolphtaleine par l'acide sulfurique N/50. En tenant compte du volume occupé par l'air atmosphérique qui contient environ 0,3 ml de CO_2 par litre, les résultats obtenus sont reproductibles à

97 % environ (vérifié à plusieurs reprises au laboratoire sur des solutions témoins). Les valeurs trouvées pour les différentes sources sont sensiblement identiques. (Nous nous rapprochons des déterminations, effectuées selon une technique différente, de WILLM, celles de URBAIN présentent par contre des variations plus importantes.)

3 - Chlorures

Nous les avons déterminés par la méthode de CHARPENTIER VOLHARD après destruction des sulfures par ébullition en présence d'acide nitrique. Nous avons ainsi trouvé des teneurs voisines pour les différentes sources, teneurs cependant inférieures à celles des dosages anciens.

4 - Fluor

F⁻ a été dosé par la méthode au chelate lanthane alizarine complexone selon le protocole de MILLER, directement sur l'eau et après distillation de quelques échantillons. Nous avons aussi effectué les dosages de l'aide de l'électrode spécifique : les résultats ont été parfaitement homogènes pour l'ensemble des eaux.

5 - Bromures

Nous avons retenu la méthode de GOLDMAN : oxydation du bromure suivie de la bromuration du rouge **de** phénol en présence de chloramine T. A un pH de $5,2 \pm 0,2$, apparaît une teinte violette susceptible de colorimétrie à 590 nm. Les eaux riches en sulfhydrates ont en général une faible

proportion de ces dérivés.

6 - Iodures

Nous avons utilisé la méthode officielle. La réaction étant délicate à effectuer, nous avons fait les dosages en parallèle avec une gamme colorimétrique. La méthode est basée sur la réaction catalytique de l'iode dans la réaction d'oxydo réduction des sels cérriques et de l'acide arsenieux. Les sels cérriques jaunes sont transformés en sels cereux incolores ; la vitesse de réaction, proportionnelle à la teneur en iode, est déterminée par photométrie à 420 nm.

7 - Nitrates

Le résidu de 20 ml d'eau évaporés en présence d'eau oxygénée est mis en présence d'acide phenol disulfonique. Le dérivé formé, en milieu alcalin, développe une teinte jaune proportionnelle à la quantité de nitrates. La quantité de nitrate retrouvée à ORLU est plus élevée que dans les autres sources ; cela est sans doute dû au fait que le captage est situé dans un jardin.

8 - Phosphates

$\text{PO}_4^{=}$ réagit sur le molybdate d'ammonium pour former un phosphomohybdate jaune qui réduit par le chlorure stanneux développe une teinte bleue. Nous n'avons pu déceler de doses supérieures à 0,020 mg/litre.

9 - Borates

Nous avons utilisé la méthode GRIFFITH_LAVID : une solution de curcumine donne une teinte rouge avec le bore, dans certaines conditions opératoires bien définies. Le dosage colorimétrique est effectué à 545 nm.

10 - Arsenic

L'Arsenic, déplacé sous forme d'arsine donne avec le diethyl-dithiocarbamate d'argent en solution pyridinique une teinte rouge dont l'intensité est mesurée à 545 nm (Réaction de MARTIN et FLORET). Nous n'avons pu le détecter lors de nos essais effectués directement sur l'eau.

11 - Calcium - Magnesium

Ont été dosés par la méthode complexométrique. Dans un premier temps nous avons dosé $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ en milieu tamponné à pH 10 ; ensuite nous avons dosé le calcium à pH 12-13 (à ce pH, le magnésium précipité en hydroxyde n'intervient plus). Par différence on obtient le magnésium. Les quantités trouvées sont voisines dans les différentes sources avec une nette augmentation pour EAU BLEUE, PATISSIER et ST ROCH

12 - Ammonium

L'iodo mercurate de potassium alcalin (réactif de NESSLER) est décomposé en présence d'ammonium. Il se forme un iodure de dimercuri-ammonium jaune permettant un dosage colorimétrique. Nous avons effectué la réaction sur le distil-

lat de l'eau, et aussi une réaction directe. Les résultats sont comparables. Le taux en NH_4^+ est élevé dans les eaux sulfurées, particulièrement les sources DIAMANT. La présence de cet ion était déjà signalée par WILLM et URBAIN.

13 - Lithium, sodium, potassium

Ont été dosés par photométrie de flamme et absorption chimique. Pour PATISSIER, EAU BLEUE et ST ROCH, le taux de sodium est légèrement plus faible, celui de potassium étant par contre supérieur aux chiffres moyens obtenus pour les autres sources.

14 - Tous les autres cations ont été déterminés par absorption atomique sur des échantillons concentrés 50 fois dans des capsules de platine. Ils sont présents à l'état de traces. Signalons cependant la teneur élevée en plomb à la GRANDE SULFUREUSE, le manganèse fortement augmenté à ST-ROCH et BOULIE, ainsi que la présence de cuivre à VIGUERIE et de cadmium à ORLU.

15 - Les différents résidus ont été effectués dans des capsules en platine selon les normes officielles. Les résultats obtenus confirment les précédentes déterminations chimiques. L'examen des différentes analyses nous permettent de constater que par addition des divers constituants nous retrouvons pratiquement les résidus déterminés à 180° et qu'au point de vue bilan ionique $\frac{(A - C)}{A + C}$ les eaux sont bien équilibrées,

l'erreur étant de 0,9 % en moyenne. Notons cependant que les résidus calculés à 180° sont légèrement inférieurs aux résidus trouvés par pesée en raison de la difficulté existant pour déshydrater la silice en totalité.

En conclusion les eaux sulfurées sodiques d'AX forment une classe nettement différenciée parmi les eaux minérales en général, et même parmi les eaux sulfureuses. Elles sont surtout remarquables par leur température généralement élevée, une faible minéralisation (230 mg environ), la constance de leurs éléments constitutifs essentiels dont une forte proportion de silice, de sodium, de carbonates et bicarbonates, et la présence de nombreux dérivés soufrés.

SENSIBILITE DES DOSAGES

Température	± 0° 1	Oxygène	± 0,1 mg/l
pH	± 0,02	Turbidité	± 0,1 u.JTU
mV	± 3	TA-TAC	± 0,1 degré français
résistivité	± 20	indice d'iode	± 0,02

	mg/l		mg/l
SH ⁻	(± 0,07	Ca ⁺⁺	± 0,08
SO ₃ ^{- -}	(iodométrie ± 0,32	Mg ⁺⁺	± 0,048
S ₂ O ₃ ^{- -}	(± 0,45	NH ₄ ⁺	± 0,03
SH ⁻	(± 0,015	Li ⁺	± 0,004
SO ₃ ^{- -}	(colorimétrie ± 0,38	Na ⁺	± 0,4
S ^o	± 0,001	K ⁺	± 0,05
H ₂ S	± 0,0015	Fe ⁺⁺	± 0,00015
SO ₄ ⁻⁻	± 2,0	Pb ⁺⁺	± 0,0005
CO ₂	± 0,6	Mn ⁺⁺	± 0,00015
F ⁻	± 0,033	Cu ⁺⁺	± 0,0002
Cl ⁻	± 0,35	Zn ⁺⁺	± 0,00025
Br ⁻	± 0,036	Cd ⁺⁺	± 0,00015
I ⁻	± 0,02	Cr ⁺⁺	± 0,00025
NO ₂ ⁻	± 0,02	Co ⁺⁺	± 0,0020
NO ₃ ⁻	± 0,06	Ni ⁺⁺	± 0,0015
PO ₄ ⁻⁻⁻	± 0,02		
SiO ₂	± 0,50		
Bore	± 0,12	Arsenic	± 0,0025

BAIN FORT

Date du Prélèvement	13 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,0
Température	46° 5	T.A. degrés Français	2,10
pH	9,01	T.A.C. degrés Français	7,47
mV	- 40	Indice d'alcalinité	14,94
rH ₂	16,6	Résidu 110° mg/l	227
Résistivité à 18° Ω /cm ² /cm	5010	Résidu 180° mg/l	225
Indice d'iode	3,53	Résidu 550° mg/l	194
Degrés sulfhydrométrique	4,48	Résidu sulfaté mg/l	248

		mg/l			mg/l
Sulfhydrate	SH ⁻	5,28	Sodium	Na ⁺	46,5
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,28	Potassium	K ⁺	3,00
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	1,46	Lithium	Li ⁺	0,075
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	13,0	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,13
Soufre	S ^o	0,047	Calcium	Ca ⁺⁺	2,24
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,17
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,009	Fer	Fe ⁺⁺	0,013
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	30,5	Plomb	Pb ⁺⁺	< 0,001
Fluorure	F ⁻	2,92	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0005
Chlorure	Cl ⁻	7,81	Zinc	Zn ⁺⁺	0,001
Bromure	Br ⁻	0,16	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0002
Iodure	I ⁻	0,040	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0003
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,000	Chrome	Cr ⁺⁺	0,0002
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,20	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	< 0,0015
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	1,61	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,069
Silice directe en	SiO ₂	83,9			
Silice totale en	SiO ₂	91,4	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		42,7			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	59,2	Oxygène	O ₂	0,4

MYSTERE

Date du Prélèvement	12 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,1
Température	48° 8	T.A. degrés Français	1,65
pH	8,90	T.A.C. degrés Français	7,17
OV	- 64	Indice d'alcalinité	14,34
CH ₂	15,6	Résidu 110° mg/l	217
Résistivité à 18° Ω /cm ² /cm	4950	Résidu 180° mg/l	215
Indice d'iode	3,01	Résidu 550° mg/l	188
Degrés sulfhydrométrique	3,82	Résidu sulfaté mg/l	240

		mg/l			mg/l
Sulfhydrate	SH ⁻	4,47	Sodium	Na ⁺	45,0
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,16	Potassium	K ⁺	3,00
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	1,46	Lithium	Li ⁺	0,070
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	16,5	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,06
Soufre	S ^o	0,022	Calcium	Ca ⁺⁺	4,00
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,19
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,042	Fer	Fe ⁺⁺	0,019
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	32,0	Plomb	Pb ⁺⁺	0,003
Fluorure	F ⁻	2,83	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0003
Chlorure	Cl ⁻	7,81	Zinc	Zn ⁺⁺	0,005
Bromure	Br ⁻	0,16	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0040
Iodure	I ⁻	0,060	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0007
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,000	Chrome	Cr ⁺⁺	0,0007
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,22	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	< 0,0015
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	1,79	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,064
Silice directe en	SiO ₂	78,0			
Silice totale en	SiO ₂	80,0	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		44,9			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	62,2	Oxygène	O ₂	0,3

PILHES

Date du Prélèvement	13 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,6
Température	42° 0	T.A. degrés Français	1,37
pH	8,89	T.A.C. degrés Français	6,50
mV	- 34	Indice d'alcalinité	13,00
rh ₂	16,6	Résidu 110° mg/l	222
Résistivité à 18° Ω /cm ² /cm	4930	Résidu 180° mg/l	219
Indice d'iode	1,59	Résidu 550° mg/l	188,5
Degrés sulfhydrométrique	2,02	Résidu sulfaté mg/l	246

		mg/l			
Sulfhydrate	SH ⁻	2,44	Sodium	Na ⁺	45,0
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,0	Potassium	K ⁺	3,00
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	0,62	Lithium	Li ⁺	0,074
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	19,5	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,10
Soufre	S°	0,016	Calcium	Ca ⁺⁺	3,92
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,12
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,010	Fer	Fe ⁺⁺	0,021
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	29,0	Plomb	Pb ⁺⁺	0,002
Fluorure	F ⁻	2,80	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0003
Chlorure	Cl ⁻	8,52	Zinc	Zn ⁺⁺	0,011
Bromure	Br ⁻	< 0,05	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0011
Iodure	I ⁻	0,075	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0006
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,000	Chrome	Cr ⁺⁺	0,0002
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,29	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	< 0,0015
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	2,17	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,053
Silice directe en	SiO ₂	79,3			
Silice totale en	SiO ₂	81,9	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		44,4			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	61,5	Oxygène	O ₂	0,4

MONTMORENCY

Date du Prélèvement	14 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	-
Température	65° 0	T.A. degrés Français	1,80
pH	8,86	T.A.C. degrés Français	6,85
eV	- 60	Indice d'alcalinité	13,70
rH ₂	15,7	Résidu 110° mg/l	223
Résistivité à 18° Ω /cm ² /cm	4915	Résidu 180° mg/l	223
Indice d'iode	3,07	Résidu 550° mg/l	188
Degrés sulfhydrométrique	3,90	Résidu sulfaté mg/l	246

mg/l			mg/l		
Sulfhydrate	SH ⁻	4,59	Sodium	Na ⁺	46,5
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,20	Potassium	K ⁺	2,90
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	1,35	Lithium	Li ⁺	0,076
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	16,0	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,20
Soufre	S°	0,038	Calcium	Ca ⁺⁺	2,24
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,17
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	-	Fer	Fe ⁺⁺	0,028
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	29,0	Plomb	Pb ⁺⁺	0,008
Fluorure	F ⁻	2,83	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0008
Chlorure	Cl ⁻	6,39	Zinc	Zn ⁺⁺	0,047
Bromure	Br ⁻	< 0,05	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0018
Iodure	I ⁻	0,035	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0004
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,000	Chrome	Cr ⁺⁺	0,0002
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,13	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	0,0015
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	1,80	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,069
Silice directe en	SiO ₂	83,9			
Silice totale en	SiO ₂	87,0	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		42,2			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	58,5	Oxygène	O ₂	0,2

- MONTMORENCY (refroidie) -

Date du Prélèvement	14 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,1
Température	52° à 58°	T.A. degrés Français	1,65
pH	8,88	T.A.C. degrés Français	6,20
mV	- 38	Indice d'alcalinité	12,40
pH ₂	16,4	Résidu 110° mg/l	224
Résistivité à 18° Ω /cm /cm	4890	Résidu 180° mg/l	222
Indice d'iode	1,07	Résidu 550° mg/l	188
Degrés sulfhydrométrique	1,36	Résidu sulfaté mg/l	247

		mg/l			mg/l
Sulfhydrate	SH ⁻	1,05	Sodium	Na ⁺	48,0
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,08	Potassium	K ⁺	3,05
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	2,19	Lithium	Li ⁺	0,076
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	22,0	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,06
Soufre	S°	0,033	Calcium	Ca ⁺⁺	2,48
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,17
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,021	Fer	Fe ⁺⁺	0,018
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	29,0	Plomb	Pb ⁺⁺	< 0,001
Fluorure	F ⁻	2,92	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0005
Chlorure	Cl ⁻	7,10	Zinc	Zn ⁺⁺	0,008
Bromure	Br ⁻	0,06	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0021
Iodure	I ⁻	0,035	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0006
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,004	Chrome	Cr ⁺⁺	0,0002
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,26	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	< 0,0015
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	1,61	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,064
Silice directe en	SiO ₂	87,3			
Silice totale en	SiO ₂	90,6	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		41,8			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	57,9	Oxygène	O ₂	0,3

- DIAMANT N° 1 -

Date du Prélèvement	14 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,0
Température	72°0	T.A. degrés Français	2,15
pH	8,76	T.A.C. degrés Français	7,70
mV	- 90	Indice d'alcalinité	15,40
pH ₂	14,4	Résidu 110° mg/l	231
Résistivité à 18° Ω /cm /cm	4925	Résidu 180° mg/l	229
Indice d'iode	3,87	Résidu 550° mg/l	197
Degrés sulfhydrométrique	4,91	Résidu sulfaté mg/l	257,5

		mg/l			mg/l
Sulfhydrate	SH ⁻	5,64	Sodium	Na ⁺	48,0
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,32	Potassium	K ⁺	3,00
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	2,07	Lithium	Li ⁺	0,078
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	14,5	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,77
Soufre	S°	0,050	Calcium	Ca ⁺⁺	1,92
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,19
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,010	Fer	Fe ⁺⁺	0,019
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	31,5	Plomb	Pb ⁺⁺	0,002
Fluorure	F ⁻	2,97	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0000
Chlorure	Cl ⁻	6,39	Zinc	Zn ⁺⁺	0,007
Bromure	Br ⁻	< 0,05	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0044
Iodure	I ⁻	0,050	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0003
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,000	Chrome	Cr ⁺⁺	< 0,0002
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,23	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	0,0020
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	1,90	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,085
Silice directe en	SiO ₂	87,3			
Silice totale en	SiO ₂	89,5	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		44,4			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	61,5	Oxygène	O ₂	0,2

- DIAMANT N° 2 -

Date du Prélèvement	15 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,0
Température	65° 5	T.A. degrés Français	1,87
pH	8,72	T.A.C. degrés Français	7,50
mV	- 86	Indice d'alcalinité	15,00
rH ₂	14,5	Résidu 110° mg/l	232
Résistivité à 18° Ω /cm ² /cm	4835	Résidu 180° mg/l	229
Indice d'iode	3,64	Résidu 550° mg/l	201
Degrés sulfhydrométrique	4,62	Résidu sulfaté mg/l	258

		mg/l			mg/l
Sulfhydrate	SH ⁻	5,39	Sodium	Na ⁺	48,0
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,24	Potassium	K ⁺	3,20
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	1,74	Lithium	Li ⁺	0,078
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	14,5	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,96
Soufre	S ^o	0,033	Calcium	Ca ⁺⁺	2,64
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,15
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,009	Fer	Fe ⁺⁺	0,012
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	31,5	Plomb	Pb ⁺⁺	0,003
Fluorure	F ⁻	2,87	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0001
Chlorure	Cl ⁻	7,45	Zinc	Zn ⁺⁺	0,012
Bromure	Br ⁻	< 0,05	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0072
Iodure	I ⁻	0,050	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0005
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,000	Chrome	Cr ⁺⁺	< 0,0002
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,12	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	0,0020
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	1,41	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,069
Silice directe en	SiO ₂	83,9			
Silice totale en	SiO ₂	86,0	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		43,6			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	60,4	Oxygène	O ₂	0,2

- ORLU -

Date du Prélèvement	6 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,5
Température	62° 5	T.A. degrés Français	1,90
pH	8,82	T.A.C. degrés Français	7,15
mV	- 115	Indice d'alcalinité	14,30
rH ₂	13,7	Résidu 110° mg/l	225
Résistivité à 18° Ω /cm /cm	4840	Résidu 180° mg/l	225
Indice d'iode	3,57	Résidu 550° mg/l	199
Degrés sulfhydrométrique	4,53	Résidu sulfaté mg/l	247

		mg/l			mg/l
Sulfhydrate	SH ⁻	5,13	Sodium	Na ⁺	45,0
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,96	Potassium	K ⁺	3,05
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	1,23	Lithium	Li ⁺	0,07
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	16,0	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,22
Soufre	S°	0,073	Calcium	Ca ⁺⁺	3,92
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,17
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,033	Fer	Fe ⁺⁺	0,014
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	31,0	Plomb	Pb ⁺⁺	0,003
Fluorure	F ⁻	2,53	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0007
Chlorure	Cl ⁻	8,52	Zinc	Zn ⁺⁺	0,014
Bromure	Br ⁻	< 0,05	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0009
Iodure	I ⁻	0,075	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0225
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,004	Chrome	Cr ⁺⁺	0,0027
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,75	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	0,0015
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	1,79	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,085
Silice directe en	SiO ₂	81,6			
Silice totale en	SiO ₂	83,8	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		40,5			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	56,1	Oxygène	O ₂	0,4

- VIGUERIE -

Date du Prélèvement	10 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,1
Température	71°5	T.A. degrés Français	2,10
pH	8,88	T.A.C. degrés Français	7,50
mV	- 80	Indice d'alcalinité	15,00
rH ₂	15,0	Résidu 110° mg/l	232
Résistivité à 18° Ω /cm /cm	4950	Résidu 180° mg/l	232
Indice d'iode	3,71	Résidu 550° mg/l	207,5
Degrés sulfhydrométrique	4,71	Résidu sulfaté mg/l	258

		mg/l			mg/l
Sulfhydrate	SH ⁻	5,30	Sodium	Na ⁺	46,5
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,40	Potassium	K ⁺	2,90
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	2,24	Lithium	Li ⁺	0,072
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	13,0	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,26
Soufre	S ^o	0,038	Calcium	Ca ⁺⁺	1,60
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,19
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,090	Fer	Fe ⁺⁺	0,056
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	29,5	Plomb	Pb ⁺⁺	0,003
Fluorure	F ⁻	2,75	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0003
Chlorure	Cl ⁻	8,52	Zinc	Zn ⁺⁺	0,016
Bromure	Br ⁻	< 0,05	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0270
Iodure	I ⁻	0,050	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0008
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,000	Chrome	Cr ⁺⁺	< 0,0002
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,26	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	< 0,0015
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	1,31	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,037
Silice directe en	SiO ₂	86,2			
Silice totale en	SiO ₂	96,4	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻ + CO ₃ H ⁻)		44,0			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	61,0	Oxygène	O ₂	0,3

- ASTRIE -

Date du Prélèvement	7 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	1,6
Température	49° 5	T.A. degrés Français	1,30
pH	8,89	T.A.C. degrés Français	6,20
mV	- 115	Indice d'alcalinité	12,40
pH ₂	17,6	Résidu 110° mg/l	228
Résistivité à 18° Ω /cm ² /cm	4770	Résidu 180° mg/l	228
Indice d'iode	0,28	Résidu 550° mg/l	201
Degrés sulfhydrométrique	0,35	Résidu sulfaté mg/l	254

		mg/l			mg/l
Sulfhydrate	SH ⁻	0,08	Sodium	Na ⁺	46,5
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,32	Potassium	K ⁺	3,25
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	0,84	Lithium	Li ⁺	0,074
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	25,0	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,00
Soufre	S ^o	0,300	Calcium	Ca ⁺⁺	4,24
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,22
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,001	Fer	Fe ⁺⁺	0,028
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	29,0	Plomb	Pb ⁺⁺	0,002
Fluorure	F ⁻	2,53	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0009
Chlorure	Cl ⁻	8,52	Zinc	Zn ⁺⁺	0,016
Bromure	Br ⁻	0,19	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0091
Iodure	I ⁻	0,110	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0005
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,007	Chrome	Cr ⁺⁺	0,0012
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,58	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,002	Nickel	Ni ⁺⁺	0,0015
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	1,71	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,053
Silice directe en	SiO ₂	82,7			
Silice totale en	SiO ₂	85,7	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		45,8			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	63,5	Oxygène	O ₂	3,2

- BOULIE -

Date du Prélèvement	7 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,1
Température	48° 0	T.A. degrés Français	1,65
pH	8,88	T.A.C. degrés Français	6,62
pV	- 220	Indice d'alcalinité	13,24
rh ₂	10,2	Résidu 110° mg/l	236
Résistivité à 18° Ω /cm /cm	4705	Résidu 180° mg/l	236
Indice d'iode	1,10	Résidu 550° mg/l	210
Degrés sulfhydrométrique	1,40	Résidu sulfaté mg/l	263

		mg/l			mg
Sulfhydrate	SH ⁻	1,10	Sodium	Na ⁺	48,0
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,24	Potassium	K ⁺	3,05
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	2,07	Lithium	Li ⁺	0,078
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	25,0	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,11
Soufre	S°	0,033	Calcium	Ca ⁺⁺	3,36
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,19
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,031	Fer	Fe ⁺⁺	0,012
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	31,5	Plomb	Pb ⁺⁺	< 0,001
Fluorure	F ⁻	2,80	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0110
Chlorure	Cl ⁻	9,23	Zinc	Zn ⁺⁺	0,002
Bromure	Br ⁻	0,16	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0007
Iodure	I ⁻	0,075	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0004
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,000	Chrome	Cr ⁺⁺	0,0005
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,20	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	< 0,0015
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	1,79	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,064
Silice directe en	SiO ₂	85,0			
Silice totale en	SiO ₂	88,4	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		46,6			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	64,6	Oxygène	O ₂	2,4

- EAU BLEUE -

Date du Prélèvement	11 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,6
Température	37° 7	T.A. degrés Français	0,90
pH	8,69	T.A.C. degrés Français	6,25
mV	+ 250	Indice d'alcalinité	12,50
pH ₂	26,0	Résidu 110° mg/l	236
Résistivité à 18° Ω /cm ² /cm	4560	Résidu 180° mg/l	234
Indice d'iode	0,02	Résidu 550° mg/l	214
Degrés sulfhydrométrique	0,03	Résidu sulfaté mg/l	259

		mg/l			mg/l
Sulfhydrate	SH ⁻	0,03	Sodium	Na ⁺	43,5
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,0	Potassium	K ⁺	3,60
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	0,0	Lithium	Li ⁺	0,075
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	27,0	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,00
Soufre	S ^o	0,042	Calcium	Ca ⁺⁺	7,60
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,29
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,009	Fer	Fe ⁺⁺	0,07
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	34,0	Plomb	Pb ⁺⁺	0,004
Fluorure	F ⁻	2,63	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0015
Chlorure	Cl ⁻	9,94	Zinc	Zn ⁺⁺	0,002
Bromure	Br ⁻	0,18	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0015
Iodure	I ⁻	0,045	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0004
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,009	Chrome	Cr ⁺⁺	0,0002
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,32	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	< 0,0015
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	1,61	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,069
Silice directe en	SiO ₂	79,3			
Silice totale en	SiO ₂	84,5	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		47,5			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	65,8	Oxygène	O ₂	1,6

- PATISSIER -

Date du Prélèvement	11 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,0
Température	38° 5	T.A. degrés Français	0,70
pH	8,58	T.A.C. degrés Français	6,30
pV	+ 250	Indice d'alcalinité	12,60
pH ₂	25,8	Résidu 110° mg/l	234
Résistivité à 18° Ω /cm ² /cm	4500	Résidu 180° mg/l	233,5
Indice d'iode	0,19	Résidu 550° mg/l	213
Degrés sulfhydrométrique	0,24	Résidu sulfaté mg/l	256

mg/l					
Sulfhydrate	SH ⁻	0,23	Sodium	Na ⁺	42,0
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,0	Potassium	K ⁺	3,40
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	0,28	Lithium	Li ⁺	0,070
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	27,0	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,00
Soufre	S ^o	0,047	Calcium	Ca ⁺⁺	8,64
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,39
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,073	Fer	Fe ⁺⁺	0,012
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	32,0	Plomb	Pb ⁺⁺	0,003
Fluorure	F ⁻	2,42	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0018
Chlorure	Cl ⁻	8,87	Zinc	Zn ⁺⁺	0,006
Bromure	Br ⁻	0,16	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0015
Iodure	I ⁻	0,065	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0003
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,000	Chrome	Cr ⁺⁺	0,0005
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,49	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	< 0,0015
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻⁻	1,52	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,037
Silice directe en	SiO ₂	78,2			
Silice totale en	SiO ₂	84,6	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		48,8			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	67,6	Oxygène	O ₂	4,9

- PATISSIER -

Date du Prélèvement	11 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,0
Température	38° 5	T.A. degrés Français	0,70
pH	8,58	T.A.C. degrés Français	6,30
mV	+ 250	Indice d'alcalinité	12,60
pH ₂	25,8	Résidu 110° mg/l	234
Résistivité à 18° Ω /cm ² /cm	4500	Résidu 180° mg/l	233,5
Indice d'iode	0,19	Résidu 550° mg/l	213
Degrés sulfhydrométrique	0,24	Résidu sulfaté mg/l	256

mg/l			mg		
Sulfhydrate	SH ⁻	0,23	Sodium	Na ⁺	42,0
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,0	Potassium	K ⁺	3,40
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	0,28	Lithium	Li ⁺	0,070
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	27,0	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,00
Soufre	S°	0,047	Calcium	Ca ⁺⁺	8,64
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,39
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,073	Fer	Fe ⁺⁺	0,012
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	32,0	Plomb	Pb ⁺⁺	0,003
Fluorure	F ⁻	2,42	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0018
Chlorure	Cl ⁻	8,87	Zinc	Zn ⁺⁺	0,006
Bromure	Br ⁻	0,16	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0015
Iodure	I ⁻	0,065	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0003
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,000	Chrome	Cr ⁺⁺	0,0005
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,49	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	< 0,0015
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	1,52	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,037
Silice directe en	SiO ₂	78,2			
Silice totale en	SiO ₂	84,6	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		48,8			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	67,6	Oxygène	O ₂	4,9

- SAINT-ROCH -

Date du Prélèvement	8 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,0
Température	32° 2	T.A. degrés Français	1,2
pH	8,88	T.A.C. degrés Français	7,85
mV	- 70	Indice d'alcalinité	15,70
rH ₂	15,3	Résidu 110° mg/l	238
Résistivité à 18° Ω /cm ² /cm	4360	Résidu 180° mg/l	238
Indice d'iode	2,77	Résidu 550° mg/l	210,5
Degrés sulfhydrométrique	3,52	Résidu sulfaté mg/l	263

		mg/l			mg/l
Sulfhydrate	SH ⁻	4,39	Sodium	Na ⁺	43,5
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,12	Potassium	K ⁺	5,00
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	0,45	Lithium	Li ⁺	0,074
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	25,0	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,11
Soufre	S°	0,022	Calcium	Ca ⁺⁺	11,36
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,68
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,007	Fer	Fe ⁺⁺	0,012
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	40,0	Plomb	Pb ⁺⁺	0,002
Fluorure	F ⁻	2,50	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,018
Chlorure	Cl ⁻	8,87	Zinc	Zn ⁺⁺	0,006
Bromure	Br ⁻	0,18	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0025
Iodure	I ⁻	0,055	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0002
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,000	Chrome	Cr ⁺⁺	0,0067
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,29	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	< 0,0015
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	2,01	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,064
Silice directe en	SiO ₂	75,9			
Silice totale en	SiO ₂	80,0	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		47,5			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	65,8	Oxygène	O ₂	0,8

- GRANDE SULFUREUSE -

Date du Prélèvement	12 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,0
Température	70° 0	T.A. degrés Français	1,92
pH	8,75	T.A.C. degrés Français	7,35
pV	- 56	Indice d'alcalinité	14,70
Cl ₂	15,5	Résidu 110° mg/l	230
Résistivité à 18° Ω /cm/cm	4830	Résidu 180° mg/l	229,5
Indice d'iode	3,49	Résidu 550° mg/l	208
Degrés sulfhydrométrique	4,43	Résidu sulfaté mg/l	259

mg/l					
Sulfhydrate	SH ⁻	5,17	Sodium	Na ⁺	48,0
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,52	Potassium	K ⁺	3,00
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	1,29	Lithium	Li ⁺	0,075
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	16,0	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,27
Soufre	S°	0,024	Calcium	Ca ⁺⁺	2,24
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,22
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,170	Fer	Fe ⁺⁺	0,013
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	30,5	Plomb	Pb ⁺⁺	0,286
Fluorure	F ⁻	2,92	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0003
Chlorure	Cl ⁻	8,87	Zinc	Zn ⁺⁺	0,004
Bromure	Br ⁻	< 0,05	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0013
Iodure	I ⁻	0,070	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0060
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,000	Chrome	Cr ⁺⁺	0,0005
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,23	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	< 0,0015
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	1,90	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,064
Silice directe en	SiO ₂	86,2			
Silice totale en	SiO ₂	88,0	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		43,1			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	59,7	Oxygène	O ₂	0,2

Date du Prélèvement	15 JUIN 1974	Turbidité: degrés Silice	0,1
Température	56° 8	T.A. degrés Français	1,80
pH	8,90	T.A.C. degrés Français	6,82
pV	- 40	Indice d'alcalinité	13,64
pH ₂	16,4	Résidu 110° mg/l	235
Résistivité à 18° Ω /cm /cm	4735	Résidu 180° mg/l	228
Indice d'iode	2,21	Résidu 550° mg/l	200
Degrés sulfhydrométrique	2,80	Résidu sulfaté mg/l	262,5

		mg/l			mg/l
Sulfhydrate	SH ⁻	2,86	Sodium	Na ⁺	48,0
Sulfite	SO ₃ ⁻⁻	0,48	Potassium	K ⁺	3,05
Hyposulfite	S ₂ O ₃ ⁻⁻	2,02	Lithium	Li ⁺	0,080
Sulfate	SO ₄ ⁻⁻	19,0	Ammonium	NH ₄ ⁺	0,18
Soufre	S ^o	0,050	Calcium	Ca ⁺⁺	2,24
Polysulfure	S _x ⁻⁻	0	Magnésium	Mg ⁺⁺	0,19
H ₂ S libre en	S ⁻⁻	0,007	Fer	Fe ⁺⁺	0,024
Soufre total en	SO ₄ ⁻⁻	31,0	Plomb	Pb ⁺⁺	0,007
Fluorure	F ⁻	3,00	Manganèse	Mn ⁺⁺	0,0008
Chlorure	Cl ⁻	6,74	Zinc	Zn ⁺⁺	0,029
Bromure	Br ⁻	< 0,05	Cuivre	Cu ⁺⁺	0,0013
Iodure	I ⁻	0,070	Cadmium	Cd ⁺⁺	0,0080
Nitrite	NO ₂ ⁻	0,000	Chrome	Cr ⁺⁺	0,0002
Nitrate	NO ₃ ⁻	0,17	Cobalt	Co ⁺⁺	< 0,002
Phosphate	PO ₄ ⁻⁻⁻	< 0,02	Nickel	Ni ⁺⁺	0,0025
Borate	BO ₃ ⁻⁻⁻	1,52	Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,095
Silice directe en	SiO ₂	89,6			
Silice totale en	SiO ₂	90,6	Arsenic	As	< 0,0025
CO ₂ (des CO ₃ ⁻⁻ + CO ₃ H ⁻)		47,1			
Exprimé en	CO ₃ H ⁻	65,3	Oxygène	O ₂	1,2

3 - ETUDE DYNAMIQUE DES EAUX

Nous avons contrôlé les dosages des dérivés soufrés réducteurs des eaux d'AX en reprenant au niveau des griffons certaines déterminations dans les 3 heures suivant les premières mesures pour contrôler une éventuelle évolution de la composition des eaux. En outre, les eaux étant souvent stockées avant leur usage thérapeutique dans des bassins dans lesquels l'air pouvait entrer, et connaissant l'instabilité des dérivés soufrés réducteurs, nous avons suivi l'évolution du degré sulfhydrométrique et les répercussions sur les pH, mV, rH_2 d'eaux volontairement exposées à l'air.

Nous avons aussi suivi ces derniers paramètres pendant 1 heure sur des eaux n'ayant pas eu de contact avec l'air atmosphérique afin de mettre en évidence l'influence de l'oxygène.

A - VARIATIONS DES DERIVES SOUFRES REDUCTEURS

D'EAUX PRELEVEES A TROIS HEURES D'INTERVALLE

Les degrés sulfhydrométriques sont pratiquement identiques, ainsi que les déterminations différentielles des SH^- , SO_3^- , S_2O_3^- .

Trois exceptions :

- l'eau de MONTMORENCY refroidie : plus elle est refroidie, plus la consommation d'iode est diminuée (dont les sulfhydrates).
- l'eau du puits d'ORLU : les eaux avant d'être pompées toutes les 10 minutes environ sont dans un petit bassin couvert, en contact cependant avec l'air atmosphérique. Ces dix minutes font passer le degré sulfhydrométrique de 4,53 à 4,13, SH^- de 5,13 mg à 4,78
- en ce qui concerne PILHES, les différences observées peuvent venir des difficultés que nous avons éprouvées pour éviter le contact de l'eau avec l'air au cours des prélèvements. Les différences observées ne sont cependant pas trop importantes : 2,59 mg en SH^- contre 2,44 par exemple.

La diminution des dérivés réducteurs est probablement due à un enrichissement de l'eau en oxygène, oxygène d'origine aquifère ou atmosphérique. Mais on ne peut cependant pas exclure les variations "normales" de la composition minérale des eaux.

	Indice d'iode	Degré Sulphydro- métrique	SH - mg/l	SO ₃ = mg/l	S ₂ O ₃ = mg/l
BAIN FORT	3,53	4,48	5,28	0,28	1,46
id.	3,55	4,51	5,48	0,20	1,01
MYSTERE	3,01	3,82	4,47	0,16	1,46
id.	2,98	3,78	4,34	0,20	1,68
PILHES	1,59	2,02	2,44	0,00	0,62
id.	1,83	2,32	2,59	0,20	1,18
MONTMORENCY à 65°	3,07	3,90	4,59	0,20	1,35
id. à 58°-52°	1,07	1,36	1,09	0,08	2,19
id. à 58°-52°	2,12	2,69	2,71	0,16	2,47
DIAMANT N° 1	3,87	4,91	5,64	0,32	2,07
id.	3,89	4,94	-	-	-
DIAMANT N° 2	3,64	4,62	5,39	0,24	1,74
id.	3,61	4,58	5,36	0,28	1,63
ORLU	3,57	4,53	5,13	0,96	1,23
id.	3,28	4,16	4,78	0,56	1,35
VIGUERIE	3,71	4,71	5,30	0,40	2,24
id.	3,48	4,42	5,20	0,20	1,57
ASTRIE	0,28	0,35	0,08	0,32	0,84
id.(réservoir tari)	-	-	-	-	-
BOULIE	1,10	1,40	1,10	0,24	2,07
id.	1,19	1,51	1,02	0,44	2,02
EAU BLEUE	0,02	0,03	0,03	0,00	0,00
id.	0,14	0,18	0,11	0,00	0,39
PATISSIER	0,19	0,24	0,23	0,00	0,28
id.	0,19	0,24	0,16	0,00	0,50
SAINT-ROCH	2,77	3,52	4,39	0,12	0,45
id.	2,82	3,58	4,46	0,00	0,67
Gde SULFUREUSE	3,49	4,43	5,17	0,52	1,29
id.	3,48	4,42	5,35	0,16	1,12
LONGCHAMP	2,21	2,81	2,86	0,48	2,02
id.	2,22	2,82	2,90	0,32	2,13

B - EVOLUTION DE pH, mV et rH_2 A L'ABRI DE
L'AIR

Sur le prélèvement nous ayant servi à déterminer ces paramètres au temps 0, nous avons poursuivi les mesures au bout de 10 mn, 20 mn, 30 mn et 60 mn.

Les pH, mV et rH_2 des eaux peu sulfurées ou pas n'évoluent pas ou faiblement.

En ce qui concerne les eaux riches en dérivés soufrés réducteurs, nous constatons une augmentation à peu près régulière du pH pendant les 30 premières minutes. Cette évolution se poursuit avec une moindre intensité au cours des 30 minutes suivantes. (Nous n'avons pas suivi ces paramètres plus longtemps car nous avons aussi voulu suivre les variations sur l'eau exposée au contact de l'air, et nous n'avions qu'un seul appareil). Cette augmentation de pH est due vraisemblablement à l'hydrolyse des SH^- .



Les potentiels, négatifs, augmentent (c'est-à-dire tendent vers 0) dans le cas des eaux sulfurées sauf pour les eaux du COULOBRET, MONTMORENCY faisant exception ; mais MONTMORENCY est un mélange de deux eaux dont les griffons ne sont pas localisés au COULOBRET.

L'EAU BLEUE et PATISSIER, peu ou pas sulfurées sont les seules à potentiel positif qui par ailleurs n'évolue pas dans le temps ou très peu. En conséquence, les rH_2 sont pratiquement identiques pour EAU BLEUE et PATISSIER.

Pour les trois sources issues du COULOBRET ; ils sont stables

ou en légère diminution, toutes les autres eaux présentant une augmentation légère (Cette évolution est beaucoup moins rapide que dans le cas des eaux exposées à l'air). Sur quelques échantillons nous avons mesuré le degré sulfhydrométrique, qui a peu varié, dans le sens d'une diminution.

	pH					mV					rH ₂				
	0	10	20	30	60	0	10	20	30	60	0	10	20	30	60
Minutes															
BAIN FORT	9,01	9,07	9,12	9,15	9,16	-40	-58	-55	-56	-58	16,6	16,1	16,3	16,4	16,3
MYSTERE	8,90	8,96	9,00	9,03	9,10	-44	-72	-80	-80	-94	15,6	15,4	15,2	15,3	15,0
PILHES	8,89	9,00	9,06	9,14	9,23	-34	-45	-53	-68	-98	16,6	16,4	16,3	15,9	15,1
MONTMORENCY refroidi	8,88	8,91	8,99	9,12	9,22	-38	-45	-52	-30	-20	16,4	16,3	16,2	17,2	17,7
MONTMORENCY	8,86	8,93	9,00	9,13	-	-60	-65	-100	-38	-	15,7	15,6	14,6	16,9	-
DIAMANT 1	8,76	8,86	8,93	9,02	9,15	-90	-93	-109	-116	-67	14,4	14,5	14,1	14,0	16,0
DIAMANT 2	8,72	8,80	8,88	8,95	9,10	-86	-75	-66	-60	-42	14,5	15,0	15,5	15,8	16,7
ORLU	8,78	8,88	8,94	9,06	-	-105	-	-	-	-	13,9	-	-	-	-
VIGUERIE	8,88	8,95	9,05	9,08	9,14	-80	-70	-	-60	-55	15,0	15,5	16,1	-	16,4
ASTRIE	8,89	8,98	-	-	-	-3	-	-	-	-	17,6	-	-	-	-
BOULIE	8,88	8,90	8,97	8,98	-	-220	-	-	-	-	10,2	-	-	-	-
EAU BLEUE	8,69	8,80	8,74	8,74	-	+250	+250	+240	+250	-	26,0	26,2	26,0	26,1	-
PATISSIER	8,58	8,58	8,60	8,59	-	+250	+275	+285	+270	-	25,8	26,6	27,0	26,5	-
ST ROCH	8,88	-	-	-	-	-70	-	-	-	-	15,3	-	-	-	-
Gde SULFUREUSE	8,75	8,90	9,00	9,06	9,15	-56	-54	-46	-42	-31	15,5	15,9	16,4	16,7	17,2
LONGCHAMP	8,90	8,95	9,01	9,04	9,14	-40	-43	-40	-35	-24	16,4	16,4	16,6	16,9	17,5

C - EVOLUTION DES pH, mV, rH_2 ET DEGRE SULF-
HYDROMETRIQUE D'EAUX EXPOSEES AU CONTACT
DE L'AIR

Nous avons mis 1 litre d'eau dans un récipient ouvert et effectué la détermination de ces différents paramètres au bout de 1, 2 et 3 heures.

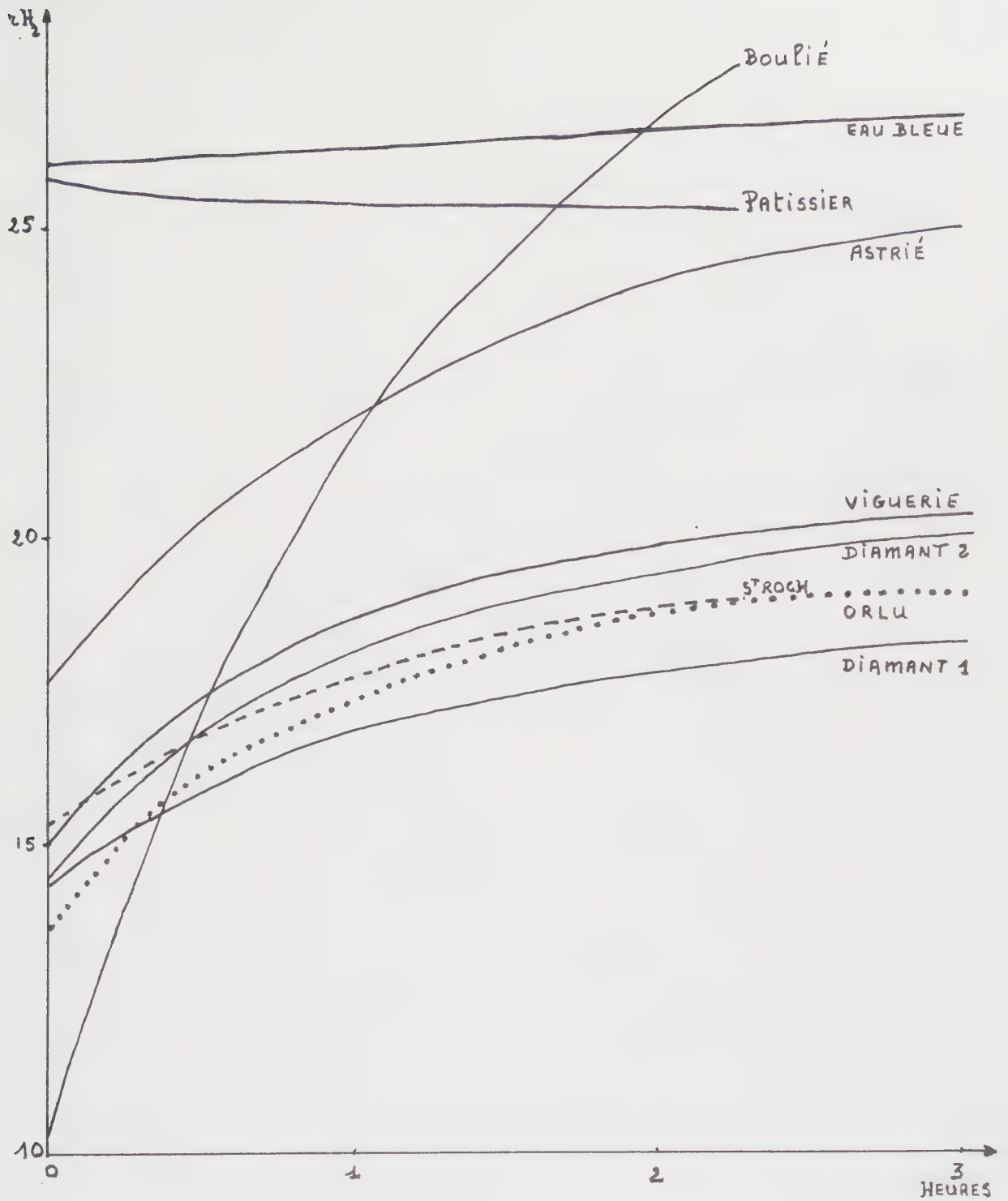
Nous pouvons noter une nette augmentation du pH au bout d'une heure, suivie d'une diminution. Ceci n'est pas constaté pour les eaux peu ou pas sulfurées ASTRIE, EAU BLEUE, PATISSIER auxquelles nous pouvons joindre ST-ROCH et BAIN FORT.

Les potentiels des eaux sont négatifs et deviennent positifs avec le temps. Nous devons signaler la très rapide évolution de BOULIE dans ce sens. EAU BLEUE et PATISSIER sont les seules à potentiel positif qui par ailleurs n'évolue pratiquement pas. Les rH_2 augmentent tous en fonction du temps (étant fonction du pH et du potentiel). Ils tendent vers une limite plus ou moins rapidement au fur et à mesure que les dérivés soufrés réducteurs sont oxydés. Cette évolution est très rapide pour BOULIE et ASTRIE qui sont peu sulfurées. Pour les sources dont les griffons sont au COULOUBRET même, les courbes d'évolution sont différentes ; BAIN FORT, MYSTERE et PILHES pourraient avoir une origine autre que les diverses sources sulfurées utilisées.

Les rH_2 de PATISSIER et EAU BLEUE sont pratiquement stables, aux erreurs de déterminations près.

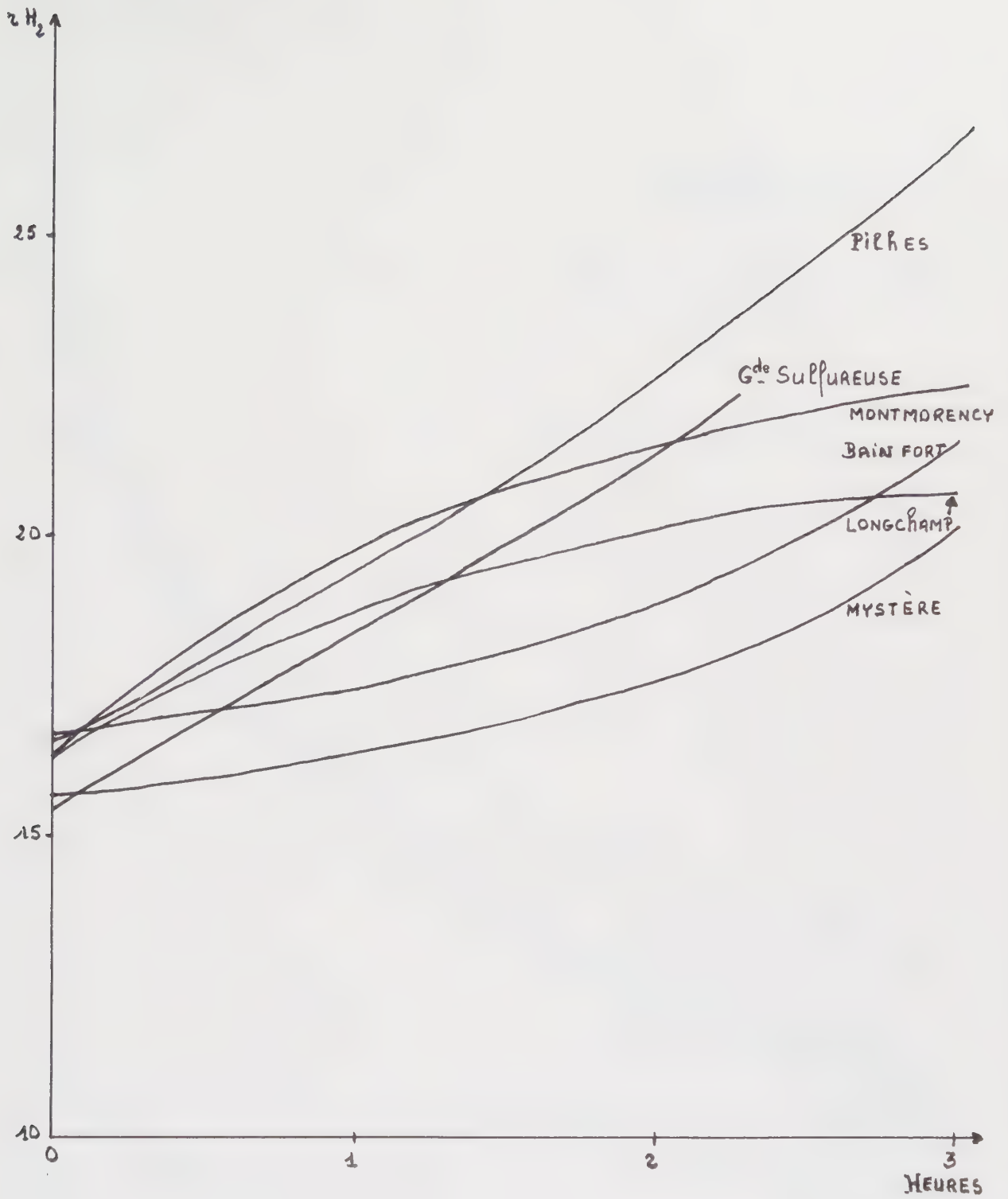
Le degré sulfhydrométrique décroît très rapidement au début dans le cas des eaux sulfurées ; cette chute diminue en intensité par la suite. Cependant, pour BAIN FORT et MYSTERE, la diminution des dérivés réducteurs se poursuit rapidement, PILHES étant par ailleurs pratiquement dépourvu de ces dérivés en deux heures.

HEURES	pH				mV				Degré Sulf.				rH ₂			
	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3
BAIN FORT	9,01	9,00	9,01	8,80	- 40	+ 20	+ 25	+ 90	4,48	2,82	2,08	1,42	16,6	18,7	18,9	20,7
MYSTERE	8,90	9,08	9,12	9,04	- 64	- 44	- 15	+ 95	3,82	2,30	1,62	1,10	15,6	16,6	17,7	21,3
PILHES	8,89	8,93	8,97	9,08	- 34	+ 50	+ 145	+ 245	2,02	0,41	0,06	-	16,6	19,5	22,9	26,6
MONTMORENCY refroidi	8,88	9,06	8,85	8,82	- 38	+ 54	+ 110	+ 147	1,36	1,32	1,16	1,08	16,4	20,0	21,5	22,7
MONTMORENCY	8,86	-	-	-	- 60	-	-	-	3,90	-	-	-	15,7	-	-	-
DIAMANT 1	8,76	9,25	8,88	9,11	- 90	?	0	?	4,91	2,11	1,59	1,22	14,4	?	17,8	?
DIAMANT 2	8,72	8,89	8,92	8,90	- 86	+ 15	+ 40	+ 80	4,62	2,35	1,61	1,26	14,5	18,3	19,2	20,5
ORLU	8,82	9,16	8,76		- 115	+ 17	+ 45		4,16	2,36	1,88	1,66	13,6	18,9	19,1	
VIGUERIE	8,88	9,04	9,00	8,92	- 80	+ 20	+ 55	-	4,71	2,22	1,76	1,17	15,0	18,8	19,9	-
ASTRIE	8,89	8,75	8,73	8,70	- 3	-	+ 200	-	0,35	-	0,19	-	17,6	-	24,3	-
BOULIE	8,88	9,00	8,99	-	- 220	+ 115	+ 260	-	1,40	0,77	0,67	-	10,2	21,9	26,9	-
EAU BLEUE	8,69	8,71	8,75	8,64	+ 250	+ 250	+ 285	+ 280	0,03	0	0	-	26,0	26,0	27,3	26,9
PATISSIER	8,58	8,50	8,55	-	+ 250	+ 230	+ 245	-	0,24	0,13	0,08	-	25,8	24,9	25,5	-
ST ROCH	8,88	8,88	8,90	8,89	- 70	0	+ 30	-	3,52	2,58	2,03	-	15,3	17,8	18,8	-
Gde SULF.	8,75	9,22	9,16	9,02	- 56	0	+ 92	-	4,43	2,07	1,57	1,31	15,5	18,4	21,5	-
LONGCHAMP	8,90	9,21	8,87	9,27	- 40	+ 15	+ 73	+ 66	2,80	1,57	1,15	1,03	16,4	18,9	20,2	20,8



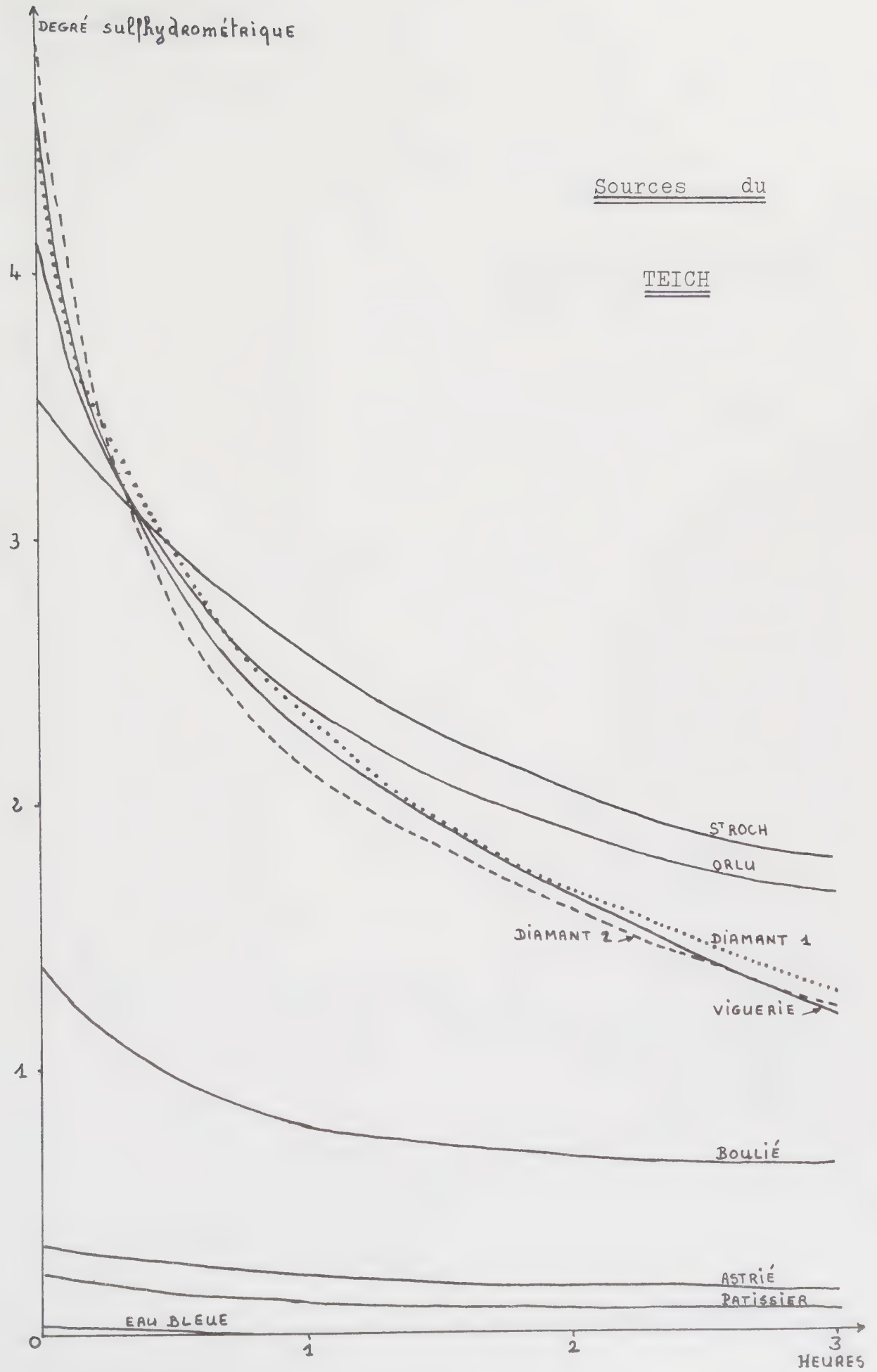
Sources du

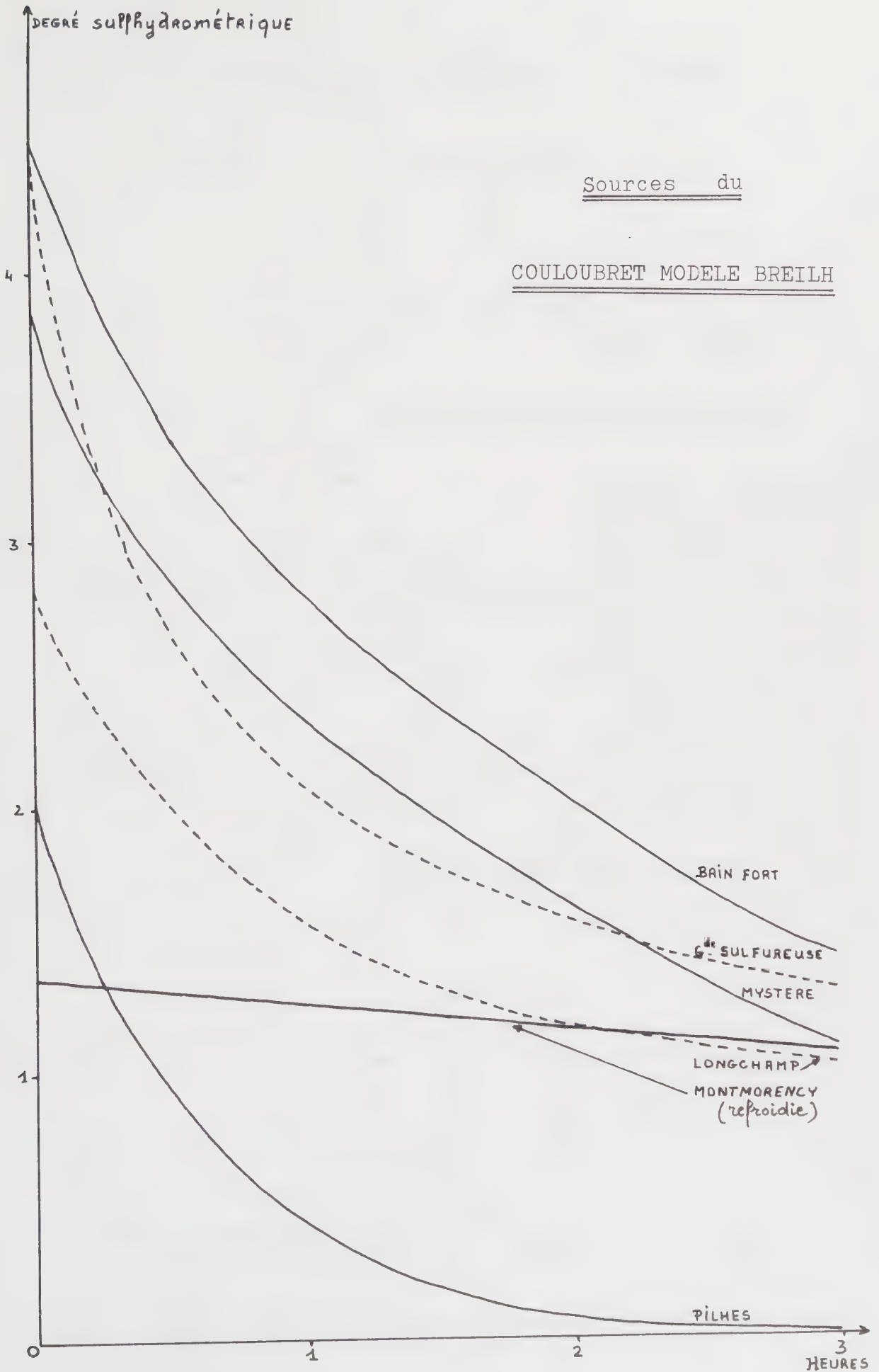
TEICH

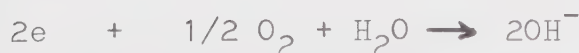
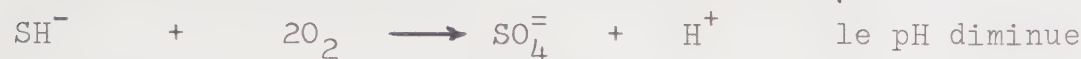
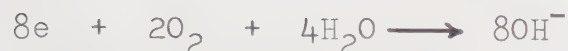
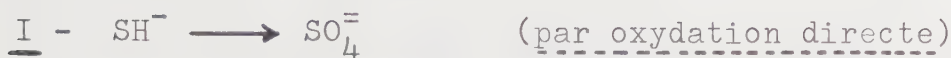


Sources du

COULOBRET MODELE BREILH





Hypothèse de l'oxydation des sulphydrates par l'oxygène



Ces hypothèses peuvent expliquer l'augmentation suivie de la diminution du pH des eaux exposées à l'air. Cependant il existe aussi l'hydrolyse des sulfhydrates :

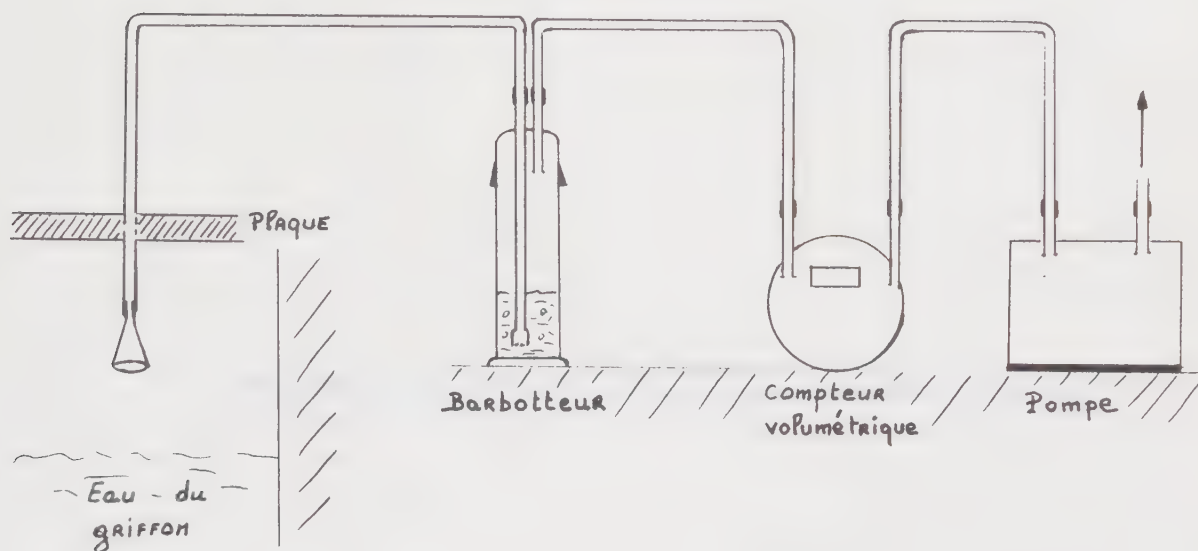
$\text{Na SH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na OH} + \text{H}_2\text{S}$ pour expliquer l'augmentation du pH ; la chute du pH peut en outre être due à la neutralisation de la soude formée par le CO_2 atmosphérique.

V - ETUDE DE L'ATMOSPHERE DU

PUITS D'ORLU

ATMOSPHERE DU Puits D'ORLU

Nous avons recherché les sulfures et les sulfites de l'air situé au-dessus du point de prélèvement des eaux. Nous avons réalisé le dispositif suivant.



Les sulfures et sulfites sont bloqués dans une solution d'acétate de zinc molaire et les dosages effectués par colorimétrie nous ont donné les valeurs suivantes :

Sulfures 0,100 mg par m³

Sulfites 0,013 mg par m³ (avec des réserves car les sulfures à forte dose interfèrent dans le dosage des sulfites.)

Cette expérience nous permet donc de confirmer la présence de H₂S libre dans les eaux, celle d'ORLU en particulier, au niveau des griffons. Nous n'avons pu effectuer des déterminations identiques sur les autres sources, la topographie des lieux de prélèvement ne s'y prêtant pas.

VI - LES GLAIRINES A LONGCHAMP

LES GLAIRINES DE LA SOURCE LONGCHAMP

La présence de glairines a été reconnue depuis fort longtemps à AX les THERMES, ainsi que leur nature végétale-animale. Les glairines ont un aspect filamenteux, blanchâtre dans le bassin où arrive l'eau. Par contre, à la sortie du même bassin où elles se développent sur une planche en bois, elles se présentent en plaques muqueuses, blanchâtres en surface, marron en profondeur. Elles sont très onctueuses au toucher.

Les glairines sont des productions d'algues adaptées aux températures élevées (cyanophycées et algobactériacées). Ces algues donnent des bioglées ou gleines constituées par des amas visqueux qui sont leurs produits métaboliques. Une flore bactérienne est en outre associée à ces algues : clostridium (biférmens par exemple), anaérobie, producteur de phyto-glée..... sans action sur les sulfates ; en plus, il a été signalé la présence de clostridium sulfato réducteurs qui outre la production de "plancton thermal" réduisent les sulfates en sulfure ainsi qu'en témoigne l'odeur caractéristique obtenue lors de l'ouverture des récipients contenant les échantillons. Les amas recueillis renferment de l'eau des substances organiques, mais aussi des substances minérales provenant de la minéralisation de l'eau. Les glairines ne se développent qu'après l'émergence de l'eau. Cette matière organique, mucilagineuse, est de nature polysidique : chauff-

fée en milieu chlorhydrique en présence d'orcinol, nous avons obtenu une teinte verte, spécifique des pentoses.

Sur l'échantillon recueilli, homogénéisé, et centrifugé une heure à 5 000 tours minute, nous avons déterminé la teneur en eau après lyophilisation et aussi par passage à l'étuve, 24 heures à 110° , jusqu'à obtention d'un poids constant. Nous avons obtenu les résultats suivants :

1 gramme de glairine centrifugée donne en moyenne :

11,4 mg de résidu sec par lyophilisation soit 988,6 mg d'eau

9,9 mg de résidu sec par l'étuve à 110° soit 990,1 mg d'eau.

Il est à remarquer que nous avons sensiblement le même rapport pondéral entre les deux déterminations. Ceci peut s'expliquer soit par une réhydratation des lyophilisats avant leur pesée (bien que les tubes les contenant aient été hermétiquement clos dès la fin de la lyophilisation), soit par une destruction partielle des gleines due au chauffage prolongé à 110° . Les résidus à 110° , effectués en capsule de platine, ont été ensuite portés à 550° jusqu'à poids constant, en vue de détruire la matière organique. Les 9,9 mg d'AX ont donné 1,3 mg.

Sur les lyophilisats, nous avons déterminé la composition élémentaire des glairines :

%	AX
C	34,72
H	6,23
O	33,32
N	10,05
S	2,17
<u>TOTAL</u>	86,49 %

En outre, sur les glairines centrifugées à 5000 /mn, nous avons dosé les éléments minéraux prédominants dans l'eau ayant servi à la culture des glairines : silice (après fusion alcaline du résidu à 550°), sodium, potassium, calcium, magnésium, sulfates (après une macération des glairines, dans l'eau distillée, suivie de filtration), et aussi les cations présents à l'état d'oligo éléments dans l'eau : Fer, Cuivre, Plomb.... (après destruction acide de la matière organique).

Résultats en mg par gramme de glairine centrifugée :

Silice		0,510
Sulfate		0,111
Chlorure	≤	0,006
Fluor		0,0030
Borate		0,0006
Sodium		0,0825
Potassium		0,0094
Calcium		0,0072
Magnésium		0,0010
Cadmium		0,0035
Chrome	+ -	0,0002
Cobalt	+ -	0,0006
Cuivre		0,0015
Fer		0,223
Manganèse		0,0022
Nickel		0,0007
Plomb		0,037
Zinc		0,019

Nous pouvons constater la concentration par les glairines de certains éléments constitutifs des eaux d'AX.
(Silice, Sulfates, Fer, Plomb).

En conclusion, les glairines sont constituées d'éléments figurés, de matières organiques élaborées par ces éléments et par une faible proportion d'éléments minéraux ; la majeure partie de ces substances étant par ailleurs constituée d'eau (eau de constitution, absorption....)

VII - C O N C L U S I O N

Les différentes analyses effectuées nous montrent, ainsi que l'étude géologique pouvait le laisser supposer, que les eaux d'AX ont vraisemblablement une origine commune ; la source ST ROCH est toutefois nettement individualisée : sulfurée, mais non hyperthermale, elle présente une résistivité plus faible avec une forte proportion de calcium, sulfates, un potassium plus élevé et un sodium abaissé ; il est possible que l'eau de ce griffon se minéralise avant l'émergence de façon différente, les terrains traversés ayant une composition différente.

L'étude de l'évolution du rH_2 nous a aussi permis de différencier les sources naissant au COULOBRET (MONTMORENCY ayant une origine différente) qui ont en outre une résistivité légèrement plus élevée que les autres griffons de la station.

Nous devons aussi signaler la présence d'eaux pratiquement dépourvues de dérivés soufrés réducteurs car souillées par l'apport d'un oxygène exogène (BOULIE et surtout ASTRIE, PATISSIER et EAU BLEUE) à l'établissement du TEICH. PATISSIER et EAU BLEUE ont en outre un sodium inférieur et un potassium supérieur à la moyenne (dû à l'apport d'une eau sauvage vraisemblablement).

Les eaux d'AX sont de nature dynamique : l'évolution du degré sulfhydrométrique et du rH_2 le confirment ainsi que les dosages effectués à ORLU et MONTMORENCY.

Les analyses montrent aussi le rapport existant entre le degré sulfhydrométrique d'une part, la température, le débit,

l'oxygène dissout, le rH_2 d'autre part. Notons aussi la présence d'ammonium et l'absence de bromures dans les eaux sulfurées, exception faite de l'eau ST ROCH et des sources du COULOUBRET.

Au point de vue dérivés soufrés, nous avons déterminé le soufre libre, H_2S , les polysulfures, mis en évidence la présence éventuelle des sulfites, dosé les sulfures par une méthode rapide, spécifique et sensible, facile à mettre en oeuvre. Le dosage des sulfates in situ nous a en outre permis de faire un bilan satisfaisant des dérivés soufrés totaux après oxydation.

Nous avons aussi proposé une technique en vue du dosage des carbonates et bicarbonates qui donne des résultats avec une bonne précision (2 à 3%).

De plus, nous devons signaler que le silicium présent dans les eaux se trouve sous forme de silice colloïdale plus ou moins polymerisée. (les dosages différentiels nous permettent d'affirmer l'absence ou la très faible proportion de silicates). La formation de silico-molybdate se fait non seulement avec les silicates (ainsi que l'ont décrit les auteurs de la méthode) mais aussi avec la silice faiblement polymerisée.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - ALARY J. Contribution à l'étude des pollutions atmosphé-
riques d'origine industrielle par les dérivés
minéraux du fluor -
THESE pharm. ETAT - PARIS - 1970 -

- 2 - ALIBERT C. Traité des eaux d'AX -
MASSON - 1853 -

- 3 - ANGLADA J. Mémoires pour servir à l'histoire générale des
eaux minérales sulfureuses - 1827 -

- 4 - AUPHAN . Les eaux d'AX -
BAILLIERE - 1865 -

- 5 - BRAJNIKOV B. Contribution à l'étude hydrogéologique des
PYRENEES ARIEGEOISES -
Ann. Inst. Hydr. Clim. - PARIS - 1937 -

- 6 - BRODE . Chemical spectroscopy -
2ème édition - JOHN WILLEY and Sons INC -

- 7 - BRUSTIER - VALDIGUIE - GARCIA FERNANDEZ .
Bull. Acad. Med. - 1948 -

- 8 - CANNELAS - CAZAUX - TOMASSIN . Contribution à la connais-
sance de la constitution des eaux sulfurées.
Cas de BAREGES, BARZUM, SAINT SAUVEUR, URIAGE.
Ann. Inst. Hydr. Clim. - 1954 -

- 9 - CAREZ . La géologie des PYRENEES Francaises -

- 10 - CAUJOLLE F. Les états du soufre dans les eaux sulfurées.
Rapp. 1er Congrès int. du soufre - CAUTERETS -
1945 -
- 11 - CAUJOLLE F. Le régime des eaux sulfurées sodiques pyrénéennes -
Ann. du laboratoire d'AX LES THERMES - 1938 -
- 12 - CHALON P.F. Les eaux souterraines -
BERANGER - 1913 -
- 13 - CHARLOT G. Les méthodes de la chimie analytique - Analyse
quantitative minérale -
MASSON - 1966 -
- 14 - DENIGES, CHELLE, LABAT. Précis de chimie analytique -
1931 -
- 15 - DESGREZ, BIERRY, LESCOEUR. Contribution à l'étude des eaux
sulfurées -
Ann. Inst. Hydr. clim. - PARIS - 1924 -
- 16 DESTOMBES J.L. Etude hydrogéologique de la région d'AX LES
THERMES -
B.R.G.M. - 1962 -
- 17 - DRESCH. Traité complet des eaux d'AX LES THERMES -
1903 -

- 18 - DURAND-FARDEL M. Dictionnaire général des eaux minérales
et d'hydrologie médicale -
- 1860 -
- 19 - FILHOL . Recherches sur les eaux minérales des PYRE-
NEES -
MASSON - 1888 -
- 20 - GARCIA-FERNANDEZ H. Etude sur certaines réactions du sou-
fre libre de nature colloïdale - Ses applica-
tions chimiques.
THESE pharm. Univ. TOULOUSE - 1948 -
- 21 - GARRIGOU F. Etude chimique et médicale des eaux sulfu-
reuses d'AX.
- 1862 -
- 22 - GARRIGOU F. Leçons de thérapeutique et clinique hydro-
balneaire.
RUEFF - 1896 -
- 23 - GARRIGOU F. Géologie de la station thermale d'AX.
Bull. Soc. Geol. Fr. - 1867 -
- 24 - GAUTIER A. Génèse des eaux thermales -
Ann. des mines - 1906 -
- 25 - GAUTIER A. Origine des eaux thermales sulfureuses -
Arch. Hydr. - 1901 -

- 26 - GUITARD E.H. Histoire et hydrologie du thermalisme des
origines à 1950.
- 27 - JACQUOT, WILLM, Les eaux minérales de la FRANCE -
1894 -
- 28 - JAULMES P. Précis de chimie analytique.
MASSON - 1965 -
- 29 - LAFONT - GOUZY . Précis des propriétés physiques chimiques
et médicales des eaux thermales d'AX -
- 1840 -
- 30 - LANDELLE A. Les eaux sulfurées sodiques -
THESE doct. méd. TOULOUSE - 1904 -
- 31 - LAUNAY de L. Recherche, captage et aménagement des sources
thermo-minérales.
- 1899 -
- 32 - LEVRAT E. Voyages d'études médicales.
TOULOUSE médical - 1931 -
- 33 - LOMET . Mémoire sur les eaux minérales et les établis-
sements thermaux des PYRENEES -
- 1794 -
- 34 - MAGNES-LAHENS J.P. Analyse des eaux minérales d'AX -
- 1823 -

- 35 - MALBOSC R. Contribution à l'étude de la détection spécifique de l'anhydride sulfureux polluant atmosphérique.
THESE pharm. Etat TOULOUSE - 1967 -
- 36 - MARCAILHOU D'AYMERIC. Monographie de la ville d'AX.
- 1886 -
- 37 - MARTIN, FLORET. Dosage de microgrammes d'Arsenic en solution par dégagement d'arsine et colorimétrie au diethyl dithiocarbamate d'argent.
Bull. Soc. Chim. de FRANCE - 1965 -
- 38 - MATHIEU H. Manuel d'analyse chimique volumétrique.
MASSON - 1963 -
- 39 - MORETTE A. Précis d'Hydrologie.
MASSON - 1964 -
- 40 - NICOD R. Eaux sulfurées des PYRENEES et d'AX-les-THERMES.
- 1922 -
- 41 - PATISSIER. Manuel des eaux minérales naturelles.
- PARIS - 1837 -
- 42 - PERRIN, MATHIEU. Les eaux minérales.
- FLAMMARION - 1925 -
- 43 - PILHES. Analyse des eaux thermales d'AX et USSAT.
- 1786 - 1787 -

- 44 - PILHES . Défense du traité analytique et pratique des
eaux thermales d'AX et d'USSAT.
- 1788 -
- 45 - PIERUCCINI RENZO. Eaux juvéniles ou eaux fossiles
Revue de pathologie générale. - 1955 -
- 46 - Précis de pharmacologie et de thérapeutique
Hydro-minérale.
L'expansion - 1964 -
- 47 - PREVOT . Les Barégines.
Cong. int. du soufre - 1948 -
- 48 - RIOUFOL F. Contribution à l'étude des eaux minérales
de CAUTERETS.
THESE Pharm. Etat - PARIS - 1972 -
- 49 - RODIER J. Analyse chimique et physico chimique de l'eau
DUNOD - 1971 -
- 50 - URBAIN P. Analyse des eaux minérales d'AX LES THERMES
Ann. Inst. Hydr. et clim. - 1947 -
- 51 - VIGNES R. Contribution à l'étude des eaux minérales
de BAGNERES DE BIGORRE.
THESE Pharm. Etat - TOULOUSE - 1955 -

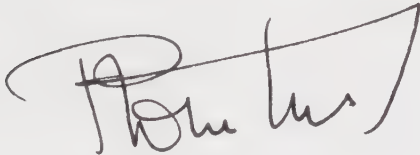
T A B L E D E S M A T I E R E S

	Page
INTRODUCTION	1
I GEOGRAPHIE - GEOLOGIE	3
II GENESE DES EAUX	15
III HISTORIQUE	21
-- 1) Histoire du thermalisme à AX LES THERMES	22
-- 2) Fréquentation des thermes	29
-- 3) Indications thérapeutiques -Techniques de traitement	30
-- 4) Les établissements et leurs sources actuellement utilisés	32
IV RESULTATS ANALYTIQUES	40
-- 1) Evolution analytique	41
-- 2) Résultats actuels	54
- A) Déterminations sur place	54
a) Mesures physiques	54
b) Mesures chimiques	59
- B) Déterminations au laboratoire	70
- C) TABLEAUX ANALYTIQUES	80
-- 3) Etude dynamique des eaux	96
- A) Variations des dérivés soufrés réducteurs d'eaux prélevées à 3 h d'intervalle	97
- B) Evolution de pH, mV, rH ₂ à l'abri de l'air	99
- C) Evolution de pH, mV, rH ₂ et degré sulfhydrométrique d'eaux exposées au contact de l'air	102
V ETUDE DE L'ATMOSPHERE DU PUIT D'ORLU	110
VI LES GLAIRINES A LONGCHAMP	112
VII CONCLUSION	117
BIBLIOGRAPHIE	120

- U N I V E R S I T E de T O U L O U S E -

Thèse N°: 80

Vu:
Monsieur le Président de Thèse:
Professeur P. BOURBON



Vu:
Monsieur le Doyen de la Faculté des
Sciences Pharmaceutiques de Toulouse
Professeur G. BROUSSY



Vu et Permis d'imprimer:
Toulouse, le 29 Octobre 1975

Monsieur le Président de
L'Université Paul Sabatier
Professeur L. LARENG

